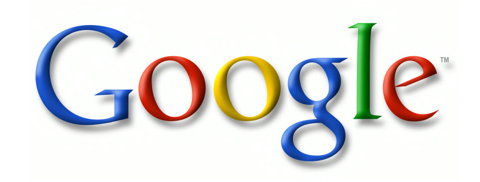
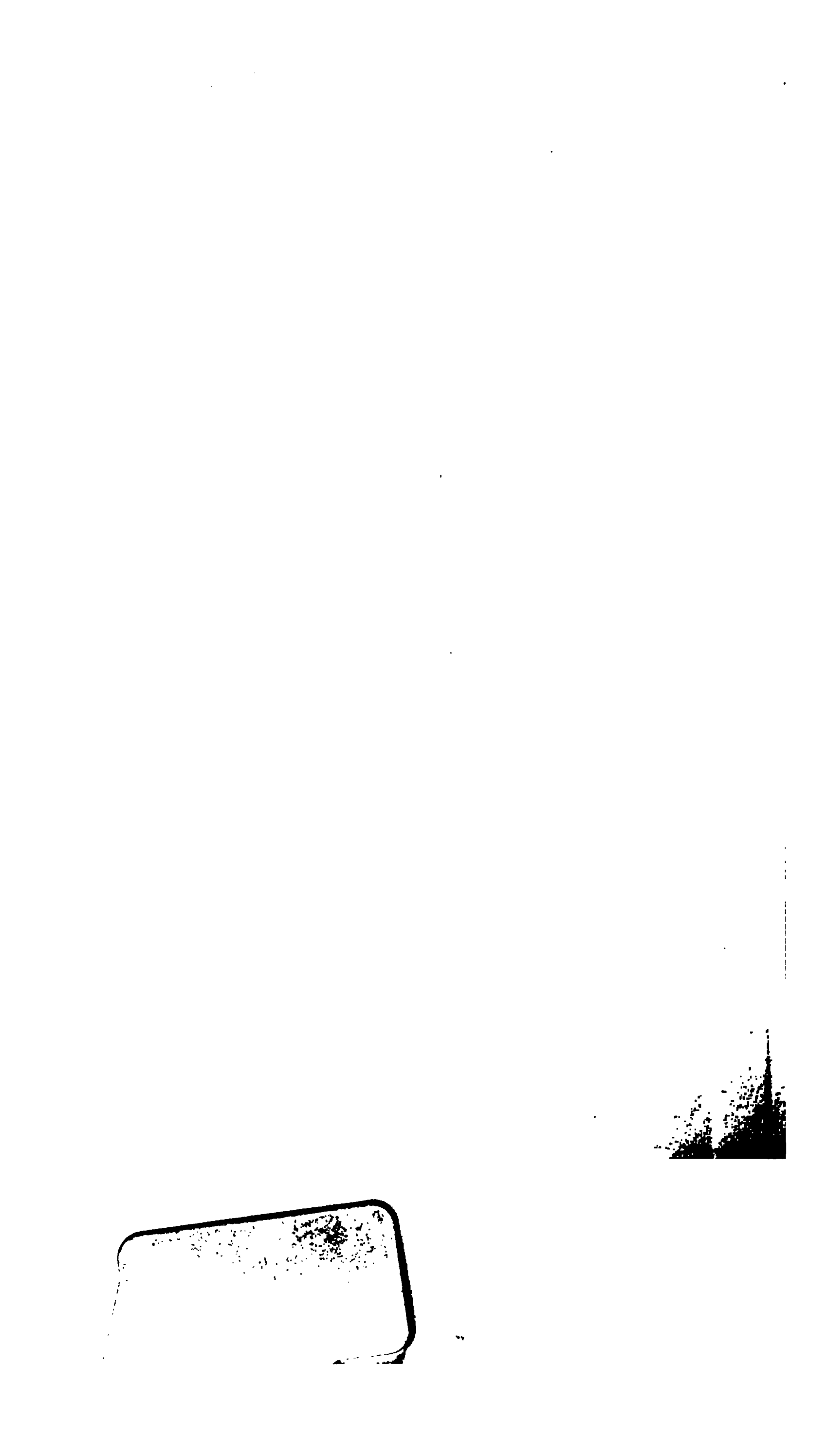



3 3433 06275206 2





ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1886.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,

BERTHELOT, PASTEUR,

FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME VII.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1886

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDE DES BANDES TELLURIQUES α, B ET A DU SPECTRE SOLAIRE;

PAR M. A. CORNU.

L'étude attentive des raies sombres du spectre solaire a été faite si souvent et par tant d'observateurs éminents, qu'on serait tenté de considérer comme désormais stériles les efforts dirigés dans cette voie : on va voir bientôt qu'il n'en est rien et que, grâce aux perfectionnements des instruments ou des méthodes, le champ des études nouvelles, bien loin d'être épuisé, soulève des problèmes nouveaux et importants.

La présente étude, entreprise en vue d'obtenir des repères caractéristiques du pouvoir absorbant de l'atmosphère, s'est élargie peu à peu : elle a conduit d'abord à une méthode extrêmement simple pour la distinction immédiate des deux espèces principales de raies constituant le spectre solaire; enfin, par l'application de cette méthode à l'examen de certains groupes telluriques, elle a permis de mettre en évidence une symétrie et des analogies qui n'avaient point encore été soupçonnées.

HISTORIQUE.

Depuis les travaux de Brewster et de M. Janssen, on distingue dans le spectre solaire deux espèces de raies

sombres : les unes dont l'aspect reste toujours le même, les autres qui deviennent plus larges et plus sombres à mesure que le Soleil s'approche de l'horizon. Les premières, pour la plupart identifiées avec les raies brillantes de vapeurs métalliques incandescentes (fer, magnésium, calcium, sodium, nickel, etc.), ont été attribuées à l'absorption produite par les substances métalliques vaporisées à la surface du Soleil; les autres, en raison de leur intensité variable avec l'épaisseur atmosphérique traversée par les rayons solaires, s'expliquent par l'absorption élective que produisent les vapeurs ou les gaz froids de l'atmosphère terrestre : le spectre solaire est donc formé par la superposition de raies d'origine solaire et de raies d'origine terrestre, que l'on distingue, pour abréger, sous le nom de raies *solaires* et de raies *telluriques*.

Les désignations des principaux groupes de raies par des lettres A, B, C, ..., H, *a*, *b*, ..., imaginées dès le début par Fraunhofer (1817), c'est-à-dire bien avant les travaux précités, n'établissent aucune distinction entre ces deux sortes de raies; quelques lettres nouvelles ont même été ajoutées, de sorte qu'actuellement la nomenclature des raies ne présente aucune symétrie et prêterait même à la confusion, si le nombre de groupes à distinguer n'était fort restreint. Voici, en effet, le résumé des dénominations conventionnelles généralement adoptées par les spectroscopistes, en nous bornant au spectre visible.

Parmi les huit raies principales primitivement dénommées par Fraunhofer depuis A jusqu'à H, pour séparer *à peu près* les sept couleurs principales du spectre (A, rouge extrême; B, rouge; C, orangé; D, jaune; E, vert; F, bleu; G, indigo; H, violet), six d'entre elles sont caractéristiques d'éléments métalliques et sont d'origine solaire (C et F, hydrogène; D, sodium; E, G, fer; H, calcium); les d[illegible] autres, A et B, sont telluriques.

Fraunhofer avait encore di[illegible]

plexes, à savoir : une bande *a*, assez large, dans le rouge extrême, et une raie triple très apparente *b*, dans le vert ; *b* est métallique (magnésium) et *a* est d'origine terrestre.

Le croquis ci-dessous (*fig.* 1), dont la graduation représente l'échelle des longueurs d'onde (exprimées en millionièmes de millimètre), figure les raies ou groupes dont il a été question.

Brewster, en découvrant de nouvelles bandes d'intensité variable dans le spectre, ajouta de nouvelles désignations qu'il est inutile de rappeler ici. Nous citerons seulement

Fig. 1.



l'une des plus importantes, située dans l'orangé et nommée α dans le beau Mémoire d'Ångström sur le spectre normal du Soleil.

La distinction de ces deux sortes de raies a exigé les efforts assidus de plusieurs physiciens : en voici brièvement le résumé.

C'est surtout aux observations de M. Janssen qu'on doit la démonstration de l'origine tellurique des principaux groupes de la région la plus lumineuse du spectre solaire, en particulier de ceux qui sont près de la raie D dans l'orangé [1] ; il a montré [illegible] bandes étaient résolubles en raies fines lorsqu'on [illegible] le pou[illegible] dispersif du spectroscope d'ob[illegible] mêm[illegible] à recon-

[1] *Anna*[illegible] ans ce Mémoire [illegible] tone, publiée [illegible]

naître que ces groupes telluriques doivent être attribués à la vapeur d'eau.

Ångström ([1]) a confirmé l'opinion de M. Janssen en observant la disparition complète de ces groupes au mois de janvier 1864, à Upsal, par une température de — 27°C. En effet, pendant les grands froids de l'hiver, l'atmosphère est presque absolument desséchée ; aussi les raies voisines de D, de C et la bande a, si visibles en été, à égalité de hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon, ayant disparu complètement, doivent-elles être attribuées à la vapeur aqueuse.

Quelque temps après, M. Janssen ([2]) observa directement le spectre d'absorption de la vapeur d'eau surchauffée à travers un long tube et annonça l'identité du spectre observé avec les bandes telluriques correspondantes du spectre solaire. Bien que la carte de ce spectre n'ait jamais été publiée, la concordance est maintenant admise et se trouve vérifiée par les observations journalières des physiciens et des météorologistes : on peut citer en particulier celles de l'Astronome royal d'Écosse, M. Piazzi Smith ; à Lisbonne et à Madère ([3]), l'intensité de ces bandes aqueuses (*rain bands*), observée avec un spectroscope à faible dispersion, est même devenue une donnée météorologique dans certains observatoires. J'ai montré récemment ([4]) que l'emploi d'une dispersion un peu forte, résolvant ces bandes en raies isolées, permettait, par des comparaisons convenables avec les raies métalliques, une évaluation précise de la quantité totale de vapeur d'eau existant à un moment donné dans l'atmosphère.

Voilà ce qui concerne les raies de la vapeur aqueuse,

([1]) *Spectre normal du Soleil.*

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 289.

([3]) *Voir* le Mémoire détaillé *Madeira spectroscopic*, dans lequel l'auteur résume tous les travaux de ses devanciers et ses propres observations.

([4]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 801, et *Journal de l'École Polytechnique*, LIIIe Cahier, p. 175.

groupées en bandes compactes comme celles qui avoisinent les raies C et D; on verra plus loin qu'il en existe d'autres plus ou moins isolées dont la distinction n'est pas encore complètement établie.

Il reste peu de chose à ajouter pour compléter les résultats relatifs aux autres groupes telluriques. Ångström, dans l'observation précitée, en voyant disparaître les bandes de la vapeur aqueuse, constata au contraire que les groupes A, B et α subsistaient seuls par les grands froids : il en conclut que A, B et α, d'ailleurs assez analogues d'aspect, doivent avoir probablement pour origine l'absorption produite par un gaz permanent de l'atmosphère terrestre; mais, tout en mentionnant l'acide carbonique et l'ozone, il ne se prononça pas sur la nature chimique de l'absorbant ([1]).

Une étude fort intéressante d'un astronome américain, M. Langley, sur les groupes A et B, a conduit à un résultat très curieux ([2]); ces deux groupes, observés avec une forte dispersion, présentent une structure tout à fait analogue et sont formés d'une bande résoluble et d'une série de doubles lignes formant cannelures : il est donc naturel de conclure que A et B sont dus tous deux à la même substance absorbante existant dans l'atmosphère sèche.

Quant à la bande α que M. Piazzi Smith a étudiée récemment en détail dans *Madeira spectroscopic,* comme A et B, elle était considérée, jusque dans ces derniers temps, comme un groupe complexe et d'origine *mystérieuse,* suivant l'expression du savant Astronome royal d'Écosse.

([1]) Les études de MM. Hautefeuille et Chappuis (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XCII, p. 80, et *Annales de l'École Normale,* 2e série, t. XI, p. 137) dans le spectre d'absorption de l'ozone n'ont fourni aucune coïncidence avec les bandes telluriques importantes du spectre solaire.

([2]) *Proceedings of the American Academy;* 1878.

Tout récemment ([1]), M. Egoroff, en étudiant directement le spectre d'absorption de divers gaz existant dans l'atmosphère, a conclu que les groupes A et B doivent être attribués à l'oxygène.

Enfin les opinions sur l'origine de la bande *a* sont loin d'être concordantes. M. Egoroff l'attribue à la vapeur d'eau ; mais de nouvelles études sont nécessaires pour arriver à la certitude complète.

Tel est le résumé succinct de nos connaissances sur la part qui doit être attribuée à l'absorption atmosphérique dans le spectre solaire ; on voit combien elles sont imparfaites et combien il faudra encore d'efforts pour résoudre toutes les questions qui se rattachent à l'influence de notre atmosphère sur les apparences spectrales.

PREMIÈRE PARTIE.

APPAREILS ET MÉTHODES D'OBSERVATION.

APPAREILS D'OBSERVATION.

Les spectroscopes dont je fais usage se composent essentiellement d'un collimateur, d'une lunette et d'un réseau ; les réseaux sont d'un emploi si facile et atteignent un pouvoir dispersif si considérable, qu'on doit, dans l'état actuel de la construction du spectroscope, les préférer de beaucoup aux prismes pour le spectre visible.

Les observations préliminaires et les mesures absolues ont été faites avec le réseau ([2]) que M. Rutherfurd de New-York a bien voulu me donner en 1877 et que j'ai

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 555.

([2]) Réseau de 7387 traits et d'environ $2^{cm},17$ de large ; la distance moyenne des traits, déduite de la déviation de la raie D, est de $0^{mm},002935$.

eu plusieurs fois l'occasion d'utiliser. Monté sur un petit goniomètre de MM. Brunner, dont les objectifs ont $24^{cm},2$ de distance focale, il offre des images si parfaites qu'on peut remplacer l'oculaire de la lunette par un microscope composé grossissant 25 fois et observer, sous diffraction normale, le spectre du quatrième ordre.

Les observations de détail ont été faites avec un autre réseau plus admirable encore, que M. le professeur Rowland m'a adressé récemment pour être offert à l'École Polytechnique, de la part de l'université John Hopkins de Baltimore; ce réseau, tracé sur métal des miroirs, offre une surface striée de $5^{cm},5$ (longueurs des traits) sur $8^{cm},0$ de largeur; il est plan, et la distance moyenne des traits est égale à $0^{mm},001760$; il est placé sur un plateau circulaire mobile autour de son centre, au point de concours de l'axe d'un collimateur (0,090 d'ouverture, $1^{m},18$ de longueur focale) et d'une lunette munie d'un micromètre à fil (0,105 d'ouverture et $1^{m},40$ de distance focale), le tout fixé sur une large table horizontale en bois.

Quelques vis calantes permettent d'obtenir le réglage des diverses parties de l'appareil. L'axe optique de la lunette fait, avec celui du collimateur, un angle fixe d'environ 43°, calculé par la condition que le deuxième spectre soit, dans la région BCD, observé normalement au réseau.

La définition des images est si parfaite, que l'on dépasse en finesse et en netteté les beaux dessins que M. Thollon a donnés des groupes *b*, D.

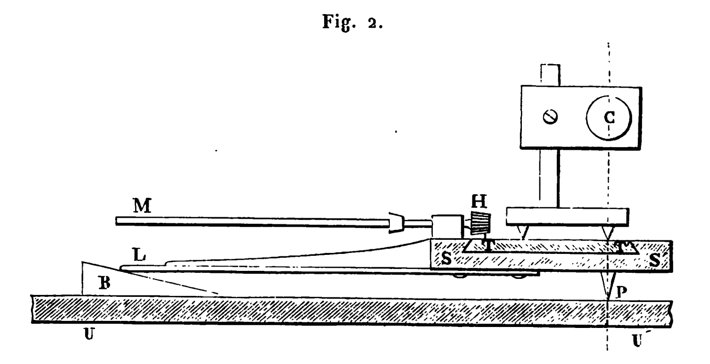
Un héliostat simplifié très portatif (¹) envoie le faisceau

(¹) Il est plus facile qu'on ne le croit généralement d'improviser un héliostat : une montre-réveil dont on remplace l'aiguille des heures par une poulie en bois, montée sur un petit tube, suffit comme moteur; le mouvement est transmis à une seconde poulie d'un diamètre double montée sur un tube formant axe horaire, prolongée par la branche d'un compas qui fournit l'articulation du bras de déclinaison. Quelques

solaire, qu'une lentille collectrice concentre sur la fente du collimateur.

La lentille collectrice C peut recevoir deux espèces de mouvements; à cet effet, elle est portée par un dispositif spécial qui se réduit (*fig.* 2) à une tablette TT', guidée à coulisse parallèlement à l'axe du collimateur et mobile à l'aide d'un pignon H et d'une crémaillère T; on peut ainsi, en manœuvrant une manette M, amener avec précision

Fig. 2.



l'image focale du Soleil dans le plan de la fente : tel est le premier mouvement. Le second mouvement est produit de la manière suivante.

Le socle SS', qui porte la tablette mobile, repose sur la table UU' du spectroscope par deux pointes (qui se projettent l'une sur l'autre en P sur la figure) autour desquelles il peut pivoter; l'axe de rotation, passant par ces deux pointes, est dans le plan vertical de l'axe du collimateur; le centre optique de la lentille collectrice est aussi placé dans ce plan, d'où il résulte que tout balancement de l'appareil fait décrire, à chaque point de l'image solaire,

---

aiguilles à tricoter et de petits tubes de laiton servent à confectionner les axes et les manchons : on obtient ainsi, à peu de frais, un héliostat du type de celui de Gambey, marchant d'une manière très satisfaisante.

un petit élément circulaire sensiblement horizontal dans le plan de la fente du collimateur.

L'observateur produit à volonté ce mouvement, en élevant ou abaissant un levier L fixé transversalement au socle; un coin en bois B soutient l'extrémité du levier et l'arrête à la hauteur voulue.

Cette disposition très simple permet d'amener sur la fente un point donné du disque solaire, en particulier les bords parallèles à la fente.

Enfin, un prisme de verre dit *hypoténuse,* placé sur le trajet du faisceau de l'héliostat de manière à le réfléchir une fois sans le dévier, sert à modifier l'orientation de l'équateur solaire suivant une propriété bien connue de ce genre de prisme.

MÉTHODES D'OBSERVATION.

Le but que je me proposais d'abord était de continuer, dans la région orangée du spectre solaire, entre C et D, l'étude détaillée des raies telluriques faite précédemment au voisinage des raies D (1). Le groupe α (Ångström) attirait particulièrement mon attention, par l'intensité lumineuse de la région sur laquelle il se détache, même aux très basses hauteurs du Soleil au-dessus de l'horizon. L'incertitude qui planait sur l'origine de ce groupe était un motif de plus pour en poursuivre l'étude détaillée.

Le premier soin, dans ce genre de recherches, est de dresser à grande échelle la carte de la région à étudier; j'avais, pour me guider, l'Atlas d'Ångström, dont l'échelle est trop réduite, et celui de M. Fievez, plus complet, mais qui ne fait aucune distinction des deux sortes de raies.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XCV, p. 801, et *Journal de l'École Polytechnique,* LIII[e] Cahier, p. 175.

L'appareil étant réglé, les premières journées d'observation [août et septembre 1883, à Courtenay (Loiret)] se passèrent à relever au micromètre les raies visibles et à noter leurs variations relatives d'intensité avec la hauteur du Soleil; je ne tardai pas à démêler l'origine solaire de plusieurs d'entre elles, mais sans distinguer d'abord dans ce groupe autre chose qu'un amas assez confus de lignes sombres, distribuées irrégulièrement comme les raies telluriques voisines de D. Je me disposai à répéter méthodiquement, tous les jours favorables, les séries des évaluations relatives d'intensité aux diverses hauteurs du Soleil, observations pénibles et minutieuses, laissant toujours place à un peu d'incertitude, à moins d'être prolongées pendant un temps considérable; mais il n'y avait pas d'autre moyen connu pour distinguer sûrement les raies telluriques des raies solaires.

Dans les intervalles de ces observations, utilisant l'admirable spectre que j'avais sous les yeux, j'exécutai divers essais, en particulier l'expérience du déplacement relatif des raies solaires et telluriques décrites par M. Thollon ([1]), déplacement qui démontre, conformément au principe de M. Fizeau, le mouvement de rotation du globe solaire; il suffit pour cela, comme on sait, de projeter successivement sur la fente les deux extrémités de l'équateur solaire : les raies telluriques restent fixes, tandis que les raies métalliques d'origine solaire présentent, par rapport à ces dernières, un déplacement très appréciable.

La grande dispersion du réseau Rowland me permit de trouver un assez grand nombre de semblables groupes formés de raies contiguës, d'espèces différentes, montrant le mouvement différentiel avec encore plus de netteté que

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 369.

celui de M. Thollon; on peut citer, en particulier, les groupes suivants :

Groupe α	627,85	métallique.
	87	
	92	
	95	métallique.
	630,03	métall. (Fer).
	09	
	13	métallique.
	16	
	631,31	
	35	métallique.
	39	
	42	métallique.
Groupe près de C	647,45	
	43	
	48	métallique.
	50	

On peut citer encore les régions 649,4, 651,5, 654-655, où le mélange des raies telluriques et métalliques est intéressant à examiner.

Ces observations me conduisirent naturellement à rechercher un moyen d'utiliser ce déplacement, pour distinguer les raies d'origine solaire et celles d'origine terrestre, afin d'abréger le travail fastidieux de l'observation des intensités relatives.

Dans le cas particulier où les raies d'espèce différente sont très rapprochées, l'utilisation paraît immédiate; mais, comme les déplacements obtenus sont extrêmement petits et sont *relatifs,* il y a indétermination; car on ne distingue pas nettement quelles sont les raies fixes et quelles sont les raies mobiles; la méthode semble donc en défaut.

Le problème à résoudre consistait donc à distinguer les raies fixes des raies mobiles, non seulement dans le cas

des groupes mixtes très serrés, mais encore dans le cas général des raies isolées.

Ce problème n'était pas nouveau; c'est celui que tous les astronomes occupés du mouvement des étoiles (Secchi, Huggins, etc.) ont été amenés à considérer. C'est celui que Zöllner et M. Langley ont cherché à résoudre avec des dispositifs à réversion. Malheureusement les résultats ne paraissent pas avoir été absolument concluants : il est facile d'en découvrir la raison. D'abord la plupart des spectroscopes employés jusqu'ici présentaient une dispersion insuffisante; ensuite les dispositifs optiques employés pour l'inversion et la duplication du déplacement offrent pour la plupart des erreurs propres, qui peuvent se doubler aussi par réversion : dans ces conditions, les raies telluriques, qui n'auraient dû présenter aucun déplacement, n'offrent pas franchement la fixité qui est leur caractère. C'est ce qui explique pourquoi les résultats obtenus, jusqu'à l'expérience différencielle de M. Thollon, ont été considérés comme contestables.

En présence du même problème, je me trouvais dans les mêmes conditions que mes devanciers, mais avec l'avantage d'une dispersion plus considérable et d'une perfection d'images probablement supérieure. L'importance physique et astronomique du problème à résoudre était trop grande pour n'en pas tenter la solution. La solution était-elle possible? Le déplacement n'était-il pas trop petit, même avec le beau réseau Rowland pour être utilisable en valeur absolue? La mesure micrométrique du déplacement relatif conduisait à un chiffre très petit, il est vrai, mais parfaitement appréciable : la difficulté était de rendre ce déplacement *absolu*.

Essais en vue d'utiliser le déplacement astronomique des raies spectrales. — Les premiers essais ne furent pas favorables : en faisant tomber successivement les deux bords de l'équateur solaire sur la fente du spectroscope,

les raies solaires rapportées au réticule de la lunette éprouvaient bien le déplacement prévu, mais les raies telluriques paraissaient aussi se déplacer un peu.

C'était la disposition la plus simple de l'expérience : en compliquant l'appareil, il n'y avait guère de chances d'améliorer les résultats; néanmoins j'essayai un dispositif donnant *simultanément* les spectres des deux bords solaires, au lieu des deux spectres *successifs*.

Pour dédoubler l'image du Soleil, le plus simple était d'adopter l'héliomètre de Bouguer, à savoir la lentille coupée en deux suivant un diamètre. Mais, au point de vue des aberrations, ce dispositif n'est pas plus correct que ceux des spectroscopes à réversion, puisque les deux faisceaux à comparer ne traversent pas les mêmes surfaces réfringentes.

L'emploi du prisme biréfringent de Wollaston ne comporte pas les mêmes objections : dans cet appareil, les faisceaux dédoublés ont traversé sensiblement les mêmes parties du cristal. Le prisme employé séparait les deux faisceaux d'un angle égal à $40'$; il était placé sur un support fixe entre la lentille collectrice et la fente, dans la position qui rendait exactement tangentes les deux images du disque solaire, sous-tendant un angle de $32'$ environ ; le réglage est facile, puisque l'écart des images varie depuis zéro, lorsque le prisme est au contact de la fente, jusqu'à $40'$, lorsque le prisme atteint la lentille. On arrive ainsi aisément à placer le point de contact et les centres des deux disques solaires sur la fente du spectroscope. Le prisme hypoténuse permettait d'ailleurs de rendre parallèle à la fente le diamètre équatorial du Soleil; il suffisait de le tourner autour de son axe d'un angle de $45°$, par rapport à la position qui fournit le plus grand déplacement dans un groupe mixte facile à observer.

Dans la lunette, on aperçoit alors deux spectres situés l'un au-dessus de l'autre, séparés par une zone sombre si

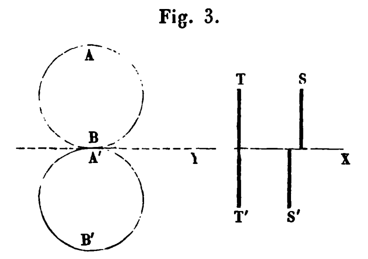
les deux images du disque solaire sont séparées, par une zone plus claire si les images empiètent l'une sur l'autre et qui, théoriquement, doit devenir presque invisible si l'on règle avec soin :

1° Le foyer de la lentille collectrice dans le plan de la fente;

2° La position du prisme biréfringent.

Dans ces deux spectres superposés, les raies sont exactement les mêmes, mais les raies telluriques et les raies solaires se distinguent immédiatement. Les raies telluriques T, T′ (*fig.* 3) forment des lignes droites en passant

Fig. 3.



d'un spectre à l'autre; les raies solaires S, S′ sont brisées sur la zone de séparation des deux spectres.

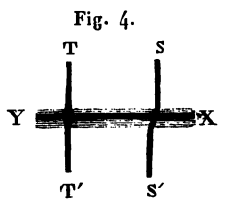
En effet, sur cette ligne de séparation, se trouvent contigus les spectres des deux bords opposés B, A′ de l'équateur solaire; les variations de longueur d'onde des mêmes radiations sont de signe opposé et par suite se doublent : de là cette brisure caractéristique dans la disposition de la raie sombre observée.

Théoriquement le phénomène doit être d'une netteté extrême, mais pratiquement il est accompagné de perturbations qui tendent à l'altérer; ainsi la ligne de séparation (*fig.* 4) n'est pas une ligne mathématique : c'est une zone de largeur appréciable, un peu estompée, sur laquelle les raies s'élargissent et par conséquent perdent leur netteté. Or, à mesure que ces perturbations augmentent, l'appré-

ciation *physiologique* de la coïncidence ou de la dislocation devient rapidement incertaine.

Tous mes efforts portèrent donc sur la recherche des conditions optiques nécessaires pour rendre aussi nette que possible la ligne de séparation des deux spectres. Les diverses pièces de la tête du collimateur furent modifiées, rendues mobiles de façon à varier les distances, les positions relatives, etc. Les raies spectrales étaient dans tous les cas très nettes; mais tantôt le phénomène de coïncidence était d'une netteté parfaite; tantôt, avec un dispositif présumé identique, l'incertitude reparaissait. Ces altérations singulières sans cause apparente me parurent mé-

Fig. 4.



riter une étude minutieuse. Les essais furent alors répétés méthodiquement, et bientôt apparut la condition fondamentale de réglage, condition si évidente qu'elle aurait dû s'offrir en quelque sorte *a priori,* au lieu de ne ressortir que péniblement d'une longue série d'essais.

Voici en effet la discussion bien simple qui y conduit.

RÉGLAGE APLANÉTIQUE DU SPECTROSCOPE.

Discussion de la formation des images. — La première condition à remplir est de donner aux raies spectrales le maximum de netteté dans le plan de visée de l'oculaire, que nous supposerons coïncider avec le plan du réticule de la lunette; la seconde est de faire en sorte que le bord de chaque spectre présente un maximum analogue de netteté : ce bord n'est autre que la limite de l'étalement

par dispersion de la portion de l'image du bord solaire projetée dans le plan de la fente, et perpendiculairement à la direction de cette fente ; d'où l'on conclut que l'on doit voir, dans le plan du réticule, avec une netteté égale, aussi bien les lignes verticales que les lignes horizontales situées dans le plan de la fente.

Or cette condition n'est presque jamais remplie dans les spectroscopes (¹), à cause des petites imperfections des surfaces réfringentes ou diffringentes, et on le constate aisément en examinant le spectre, généralement sillonné de stries noires horizontales; si l'on met bien au point les raies verticales, les stries horizontales n'y sont pas et inversement : en un mot les images sont *astigmatiques ;* la différence de tirage peut s'élever à plusieurs millimètres dans le cas d'instruments réputés très parfaits, alors que la tolérance de la mise au point ne dépasse pas quelques dixièmes de millimètre.

Je reconnus alors que le collimateur de mon appareil, réglé *approximativement* sur l'infini, entraînait cet astigmatisme dont je ne m'étais pas préoccupé tout d'abord, la perfection des raies spectrales étant indépendante, dans une large étendue, des tirages du collimateur : de là vraisemblablement ces inégalités singulières dans la netteté du phénomène observé. Je relevai alors méthodiquement la position des tirages de la lunette donnant dans le plan du réticule le maximum de netteté des raies verticales et des stries horizontales, en faisant varier le tirage de la fente du collimateur de 5^{mm} en 5^{mm}.

Le résultat fut le suivant : les variations de tirage de la lunette et du collimateur sont sensiblement proportionnelles pour une même espèce d'image focale, mais le coefficient de proportionnalité n'est pas le même pour les deux ;

(¹) On paraît même souvent chercher à l'éviter, car l'image spectrale gagne en pureté lorsqu'elle est débarrassée des stries horizontales provenant des inégalités ou des poussières inévitables de la fente.

d'où il résulte la possibilité de trouver, par une interpolation numérique ou graphique, le tirage qui donne la coïncidence exacte des deux espèces de foyers, à savoir la coïncidence du foyer des raies et du foyer des stries transversales.

Voici un exemple numérique ([1]) :

Tirage du collimateur.	Tirage de la lunette. Raies verticales V.	Tirage de la lunette. Stries horizontales H.	Différence V — H.
cm	cm		
$x = 12,0$	$y = 1,16$	0,75	+0,41
11,0	1,96	2,14	−0,18
10,5	2,37	2,93	−0,56

d'où l'on conclut les valeurs correspondantes de x et y qui donnent les deux images dans le même plan

$$\frac{x - 11}{12 - x} = \frac{0,18}{0,41}, \quad x = 11,30$$

et

$$\frac{1,96 - y}{y - 1,16} = \frac{0,18}{0,41}, \quad y = 1,72.$$

Effectivement, si l'on règle le tirage de la lunette à la division 1,72 et celui du collimateur à la division 11,30, on reconnaît que l'image des raies spectrales et celle des stries transversales se font exactement dans le même plan, qui est celui du réticule.

Pour abréger, nous conviendrons d'appeler ce réglage, *réglage aplanétique*.

MODES D'OBSERVATIONS.

Observation par brisure des raies solaires. — Ce réglage une fois effectué, on règle aisément le foyer de la lentille collectrice, de manière que les deux bords so-

---

([1]) Le collimateur a pour distance focale environ $1^{mm},17$ et la lunette $1^{m},40$.

laires normaux à la fente donnent deux bords nets aux spectres contigus; il suffit alors d'approcher ou de reculer légèrement le prisme de Wollaston pour amener les deux spectres à se toucher, suivant une ligne d'une perfection très satisfaisante. Si l'un des spectres n'a pas la même intensité que l'autre, cela tient généralement à ce que le faisceau de l'héliostat n'est pas bien centré sur l'axe de la lentille collectrice, car la polarisation des deux images du prisme n'introduit aucune différence gênante dans l'aspect des deux spectres.

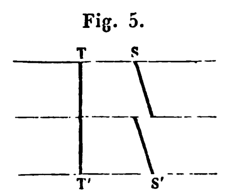
Lorsque toutes ces conditions sont remplies, le phénomène de coïncidence des raies telluriques et de brisure des raies solaires prend un caractère de netteté incontestable, et la distinction des deux espèces de raies n'exige plus qu'un peu d'attention, lorsque le champ est suffisamment intense.

Amenée à cet état, la question pouvait donc être considérée comme résolue : néanmoins, je n'ai pas cru devoir me contenter de cette solution, et j'ai cherché à la perfectionner, afin de rendre plus manifestes encore les déplacements qui, par leur nature même, ont si peu d'amplitude.

Observation par brisure et obliquité des raies solaires. — Le premier perfectionnement a consisté à faire concourir non seulement les bords contigus des spectres, mais toute l'étendue de la ligne spectrale, à la mise en évidence du phénomène. On peut remarquer en effet que, le long du diamètre équatorial du disque solaire, qu'on projette sur la fente, la longueur d'onde de la raie observée varie d'une manière continue; d'où il résulte que, dans ce cas, les raies solaires S, S' doivent non seulement être disloquées à la ligne de séparation des deux spectres, mais encore être inclinées sur la direction normale des raies que conservent les raies telluriques T, T' (*fig.* 5). On doit donc pouvoir exagérer cette inclinaison en donnant aux images des disques

un très petit diamètre, c'est-à-dire en employant une lentille collectrice d'un très court foyer ($0^m,08$ à $0^m,03$).

Fig. 5.



L'expérience vérifie cette conséquence de la théorie, et le phénomène fournit un nouvel élément d'appréciation qui le rend encore plus manifeste.

Observation par simple obliquité des raies solaires. — Il y a plus : dans les groupes mixtes de raies très serrées, comme ceux qui ont été cités plus haut, l'obliquité des raies solaires au milieu des raies telluriques est si sensible que la considération de la brisure devient en quelque sorte inutile; on peut alors supprimer le prisme biréfringent et se contenter d'une seule image pour observer l'effet différenciel : l'intensité, n'étant plus dédoublée par le prisme, est alors deux fois plus grande, ce qui, dans certains cas, ajoute encore à la manifestation du phénomène (¹). Dans des circonstances favorables, l'obliquité est même suffisamment visible par comparaison avec le réticule préalablement réglé sur une raie tellurique fine.

(¹) Je ne doute pas qu'on puisse aller très loin dans cette voie et arriver, par la diminution du diamètre de l'image solaire comparativement à la dispersion de l'appareil, à une telle obliquité de raies solaires que la distinction des deux espèces de raies devienne immédiate.

Mais il faudra perfectionner en même temps la construction des lentilles et des réseaux, car les moindres aberrations deviennent alors extrêmement génantes.

Pour diminuer l'image solaire, j'ai usé d'un artifice recommandé autrefois par MM. Fizeau et Foucault en vue d'obtenir un spectre sans aucune strie transversale. Cet artifice consiste à remplacer la fente très fine par l'image focale très réduite d'une fente de largeur moyenne obte-

Pour les raies des régions invisibles, mais susceptibles d'être photographiées, l'artifice de l'obliquité des raies solaires serait extrêmement précieux, et c'est en vue de ces études que j'ai exécuté ces essais.

Possibilité d'un mode d'observation par effacement partiel des raies solaires. — Dans le cas où l'intensité photographique serait suffisante (les plaques à la gélatine permettent d'aller bien loin), on pourrait employer un perfectionnement qui conduirait à un résultat très curieux, que je me borne ici à indiquer. Si l'on prenait une très petite image solaire, qu'on ferait osciller *parallèlement à la fente*, les raies telluriques conserveraient leur netteté, tandis que les raies solaires seraient partiellement effacées : je me réserve de revenir sur cette méthode, qui pourrait s'appliquer aussi aux observations visuelles.

MÉTHODE DU BALANCEMENT DES RAIES.

Discussion de la formation des images. — Les avantages du *réglage aplanétique* étant bien établis par les expériences précédentes, je revins au premier mode d'observation, dont la simplicité théorique est complète, et qui consiste à amener successivement l'image des deux extrémités de l'équateur solaire tangentiellement à la fente du collimateur : il donna, comme on va le voir, les résultats les plus satisfaisants.

---

nue à l'aide d'une lentille cylindrique de court foyer. Si l'on remplace la lentille cylindrique par une lentille sphérique, on obtient dans le plan focal de cette lentille l'image réduite de la fente et du disque solaire que l'on peut projeter sur cette fente. On peut donc, par un choix convenable des dimensions et du foyer, obtenir telle réduction que l'on veut.

J'ai été arrêté dans la poursuite de ces essais par les imperfections des objectifs et du réseau : le grossissement par l'oculaire, nécessaire pour donner au spectre une largeur suffisante, exige dans les images une perfection complète : les dispositifs devenant plus compliqués, les réglages deviennent plus difficiles, les aberrations s'ajoutent et la confusion s'introduit; l'étroitesse du ruban lumineux devient, d'ailleurs, une gêne pour l'appréciation des raies.

Lorsque l'appareil est insuffisamment réglé, aucune des raies, même parmi les raies telluriques, n'est absolument fixe, ainsi que l'a remarqué M. Thollon dans la Note où il a décrit son expérience différencielle.

On peut d'abord montrer que cette perturbation est une conséquence de la constitution *astigmatique* des faisceaux que l'on fait concourir à l'observation. En effet, si les lignes verticales et horizontales supposées tracées dans le plan de la fente du collimateur ne donnent pas des images en coïncidence dans le plan focal de l'oculaire, en un mot, si le réglage n'est pas *aplanétique,* l'image d'un point de la fente donnera deux images focales linéaires rectangulaires, l'une parallèle à la fente, l'autre perpendiculaire. La *mise au point* de ces images focales imparfaites est une opération physiologique instinctive assez difficile à analyser, par laquelle notre œil s'accommode à l'image de dimension minimum : dans le cas d'une aberration astigmatique faible, c'est la section moyenne du faisceau située entre les deux foyers linéaires qui représente l'image du point correspondant au faisceau astigmatique ; et c'est, en quelque sorte, le centre de gravité des intensités superficielles de cette section qui représente le centre de l'image.

Si le faisceau considéré est l'altération d'un faisceau conique de révolution d'intensité uniforme sur sa base, la section minima aura une constitution symétrique au point de vue des intensités, et le centre apparent coïncidera avec le centre géométrique.

Mais, si le faisceau peut être assimilé à la déformation légère d'un faisceau conique dont la base n'offre pas une intensité uniforme, la section minima représentant l'image du point aura une constitution dissymétrique, et le centre *physiologique* de l'image sera nécessairement reporté du côté des rayons les plus intenses.

D'où il résultera que la position apparente de l'image imparfaite du point dépendra de la loi de succession des

intensités sur la base du faisceau conique qui lui donne naissance, et l'inversion du sens de la répartition des intensités amènera nécessairement un déplacement dans la position que l'œil lui assignera. Telle paraît être l'origine des déplacements ou *parallaxes* observés dans la plupart des appareils *à réversion* appliqués aux spectroscopes.

L'emploi d'une fente d'une certaine hauteur donne lieu à un phénomène analogue et l'œil adopte comme foyer moyen une section voisine de l'image linéaire verticale située du côté le plus intense. Mais cette accommodation physiologique comporte toujours une assez grande incertitude, d'autant que ces foyers linéaires sont mal définis : l'image linéaire est donc insaisissable et sera inévitablement entachée de l'erreur qui affecte les sections intermédiaires. Donc la perturbation est inévitable et, bien qu'atténuée par diverses conditions favorables, elle sera appréciable dans l'image linéaire des raies spectrales.

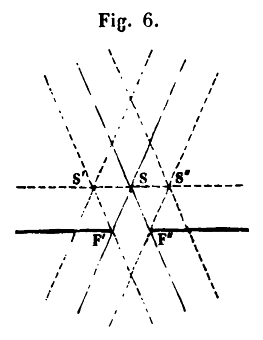
Il reste à montrer maintenant que les faisceaux émanés des bords solaires projetés sur la fente ont incontestablement dans leur intensité la constitution dissymétrique, cause de ces parallaxes, lorsque la marche de ces faisceaux est astigmatique.

Cela résulte de l'opération par laquelle on cherche à opérer la coïncidence de l'image du disque solaire avec le plan de la fente : en effet, pour effectuer ce réglage, on commence par mettre le bord du disque solaire perpendiculairement à la fente et l'on avance ou recule la lentille collectrice jusqu'à ce que l'on voie avec netteté dans le plan du réticule à la fois le bord du spectre et les raies spectrales : on ne peut guère faire autrement, parce que, sous tout autre angle avec la fente, le bord solaire serait plus ou moins estompé suivant la largeur de la fente. Le réglage sous l'angle normal est, au contraire, précis et facile à exécuter.

Mais, d'après ce que l'on vient de voir, si le réglage n'est pas aplanétique, cette opération n'implique nullement la

coïncidence de l'image du disque solaire avec la fente : en effet, les raies spectrales et le bord solaire étant perpendiculaires, si les foyers conjugués de ces deux directions coïncident avec le plan du réticule, il est certain que la coïncidence n'a pas lieu pour les lignes elles-mêmes. Il en résulte que le plan focal de la lentille collectrice, c'est-à-dire le plan focal de l'image solaire, est en deçà ou au delà du plan de la fente : dans ces conditions, le faisceau qui pénètre par la fente du collimateur est un mélange provenant d'une série de points de l'image du disque solaire (*fig.* 6) situés entre S′ et S″, et la série des points concou-

Fig. 6.



rant à la formation de ce faisceau sera évidemment proportionnelle à la distance des deux plans; or, au voisinage du bord solaire, la variation de l'intensité est notable et elle est de sens inverse aux extrémités d'un même diamètre; donc, sans entrer dans de plus amples détails, on reconnaît que les faisceaux qui pénètrent dans le collimateur possèdent cette constitution dissymétrique analysée plus haut : telle est l'explication de ces effets de parallaxe, très petits il est vrai, mais de l'ordre des déplacements qu'il s'agit d'observer.

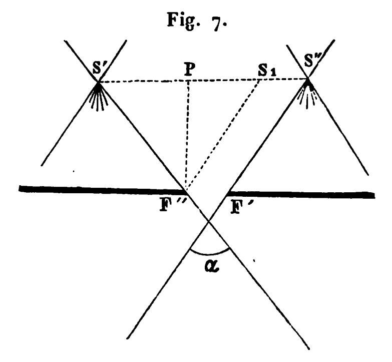
Il reste maintenant à montrer que, si le spectroscope possède le *réglage aplanétique,* les perturbations que l'on vient de décrire sont sensiblement annulées.

En premier lieu, la cause même des parallaxes est détruite : le foyer d'un point est théoriquement le sommet d'un cône, au lieu d'être le tétraèdre compris entre les deux foyers linéaires rectangulaires : le foyer transversal n'existe donc plus. Toutefois on pourrait craindre, en raison de phénomènes secondaires (diffractions, aberrations), qu'une petite partie de l'effet perturbateur subsistât.

Mais la seconde cause d'erreur disparaît aussi ; en effet, le réglage de la coïncidence de l'image du disque solaire avec le plan de la fente était alors rigoureuse : il en résulte que les seuls points de l'image qui concourent à la production du faisceau pénétrant dans le collimateur se réduisent à ceux qui sont compris entre les bords de la fente ; dans ces conditions, la fente est si étroite ($\frac{1}{100}$ à $\frac{2}{100}$ de millimètre) que la variation d'éclat du disque solaire dans cet intervalle est insensible (le disque n'eût-il qu'un millimètre de diamètre) ; l'effet de l'inversion du sens de cette variation ne pourrait être que très petit par rapport à cette largeur de la fente : il est donc entièrement inappréciable.

Pour juger de l'ordre de grandeur de l'erreur que donne un faisceau astigmatique présentant une différence δ entre

Fig. 7.



les foyers rectangulaires et une ouverture angulaire α du collimateur, calculons la longueur $S'S'' = x$ de la portion du diamètre solaire (*fig.* 7) perpendiculaire à la fente,

qui fournit des rayons au faisceau pénétrant dans la fente $F'F''$ du collimateur; on aura évidemment, en appelant φ la largeur de la fente $F'F''$ et δ la distance $F''P$ du plan focal de l'image solaire $S'S''$ au plan de la fente,

$$S'S'' = F'F'' + S'S_1 \quad \text{ou} \quad x = \varphi + \alpha\delta.$$

Exemple numérique : $\alpha = \frac{1}{12}$ environ, $\varphi = \frac{1}{100}$ de millimètre; si δ atteint $0^m,010$, ce qui n'a rien d'exagéré avec des objectifs de $1^m,50$ de foyer, on aura

$$x = \frac{1}{100} + \frac{10}{12} = \frac{1}{100} + 0,83 = \frac{1+83}{100}.$$

Il entrerait donc dans le collimateur des rayons provenant d'une région du disque 83 fois plus large que la fente : tous les points n'envoient pas, il est vrai, une quantité de lumière proportionnelle à leur éclat, et l'étendue moyenne efficace est notablement plus faible; mais on juge par là de l'influence énorme de l'astigmatisme sur la composition du faisceau pénétrant dans le collimateur. Le réglage aplanétique conduit à $\delta = 0$, c'est-à-dire réduit la région efficace du disque à la largeur de la fente.

En résumé, il résulte de cette discussion que le réglage *aplanétique* du spectroscope est absolument nécessaire, quel que soit le mode d'observation employé à la recherche du déplacement astronomique des raies spectrales.

Disposition définitive.—Après avoir reconnu et éprouvé les avantages du réglage aplanétique, appliqué au dispositif le plus simple de l'expérience, c'est-à-dire au cas où l'on examine les bords équatoriaux du Soleil tangentiellement à la fente du spectroscope, j'ai été naturellement conduit à chercher un dispositif pratique pour opérer rapidement la substitution des deux bords. La lentille collectrice placée sur une coulisse mobile, perpendiculairement à l'axe du collimateur, devait recevoir un mouvement alternatif : des organes cinématiques très divers (crémail-

lères, excentriques, etc.) peuvent servir à produire ce mouvement; en essayant quelques-uns d'entre eux, je reconnus un fait physiologique important : c'est que le déplacement *rythmé* de la lentille collectrice rendait le phénomène beaucoup plus apparent; l'effet est tellement sensible, que le déplacement paraît avoir subi une véritable multiplication, si on le compare à celui qu'on observe par la brisure des raies.

La période du rythme n'est pas indifférente : elle ne doit être ni trop lente ni trop rapide (environ 2 à 3 oscillations simples par seconde); il faut donc que l'organe cinématique destiné à le produire soit facile à manier; par simplifications successives, j'arrivai à supprimer tout intermédiaire et à réduire l'opération à un simple mouvement de bascule, qu'on imprime au socle de la lentille collectrice par le moyen d'un levier. L'appareil a été décrit plus haut (p. 12 et *fig.* 2) : il suffit d'ajouter que l'extrémité L de ce levier M arrive sous la main de l'observateur; on le manœuvre donc sans cesser d'avoir l'œil au spectroscope. On n'a pas besoin, pour régler l'amplitude de l'oscillation, d'examiner l'image solaire sur la fente du collimateur : il suffit de suivre les variations de largeur du spectre; elle est maximum lorsque le centre est sur la fente, et se réduit à zéro lorsque les bords sont tangents; en deçà et au delà, on ne voit plus qu'un faible spectre, celui de la lumière diffusée par le ciel, le miroir, la lentille collectrice, etc. Dans la manœuvre du levier, on doit éviter les trépidations horizontales de la table qui pourraient déplacer légèrement les raies spectrales par l'élasticité des supports. Si l'on maintient le bras bien fixe et qu'on se serve d'une légère oscillation des doigts et du poignet pour effectuer le mouvement, comme le déplacement de l'extrémité du levier s'exécute suivant une verticale, c'est-à-dire dans une direction normale à celle qui causerait une trépidation fâcheuse, on parvient à faire

facilement l'observation quand même la table du spectroscope serait flexible. Il est utile de connaître cette cause d'erreur, ce qui n'empêche pas d'ailleurs de prendre les précautions nécessaires pour assurer la parfaite stabilité de l'appareil.

MODE PRATIQUE D'OBSERVATION POUR DISTINGUER LES RAIES SOLAIRES DES RAIES TELLURIQUES.

La distinction des raies solaires et des raies telluriques devient alors immédiate, lors même que ces raies sont tout à fait isolées ; à cet effet, on amène la raie considérée près d'un repère, par exemple le fil vertical du réticule, ou mieux l'un des inévitables petits grains de poussière qui se fixent sur le fil horizontal ; la coïncidence avec ce petit grain étant établie, on fait osciller le levier de la lentille collectrice, de manière à amener alternativement les deux bords équatoriaux du disque solaire tangentiellement à la fente. Si la raie est tellurique, elle reste absolument fixe relativement au repère ; si elle est solaire, elle suit les oscillations du levier et paraît se *balancer* suivant le même rythme. Comme le balancement de la main et celui des raies sont rectangulaires, l'observateur n'a aucune prévention sur le sens correspondant des deux mouvements et, par suite, ne risque pas d'être le jouet d'une illusion.

D'ailleurs, l'amplitude apparente du déplacement, visible dans mon appareil, était si grande qu'il ne pouvait y avoir aucun doute ; il y a plus, le phénomène est si net, qu'il n'est pas besoin de régler exactement l'image de l'équateur solaire perpendiculairement à la fente ; quelle que soit l'orientation du disque solaire, on aperçoit toujours un balancement, surtout si le diamètre de l'image est petit par rapport à la dimension du champ de vision ; il en résulte qu'on peut la plupart du temps supprimer le prisme

hypoténuse, qui complique l'appareil et affaiblit la lumière. Ce résultat, un peu inattendu, s'explique, d'une part, par la sensibilité de notre œil pour les mouvements rythmés et ensuite par le mouvement de *pivotement* qu'exécute en outre chaque raie mobile pendant le balancement de l'image solaire, lorsque le diamètre équatorial n'est plus exactement parallèle à la fente.

Analyse du mouvement de pivotement des raies solaires. — Il suffit, en effet, de se reporter aux remarques faites plus haut sur l'obliquité des raies solaires, relativement aux raies telluriques, dans le cas étudié précédemment; on s'en rendra encore mieux compte en examinant le cas extrême le plus défavorable à l'observation du déplacement, où le diamètre équatorial est parallèle à la fente; c'est précisément le cas où le mouvement de pivotement est le plus considérable : une représentation géométrique en facilitera l'analyse.

Soit B′MAC′ un cercle représentant un parallèle solaire (*fig.* 8); B′C′ est un diamètre de ce cercle et BC la pro-

Fig. 8.

jection de ce diamètre; imaginons qu'on porte perpendiculairement, en chaque point P de cette droite BC, une longueur PD proportionnelle à la composante de la vitesse de rotation solaire dirigée vers l'observateur. On obtiendra ainsi une ligne représentative, qui donnera la mesure de la déviation des raies spectrales, fournie par la lumière issue de ce point.

Il est facile de voir que cette ligne est une droite; en effet, considérons le cercle B'MAC', dont la corde BC est la projection; le point P est la projection d'un point M, qui décrit le cercle avec la vitesse angulaire ω; la vitesse du point M, dirigée suivant la tangente, a pour mesure $MV = \omega r$, r étant égal à O'M, rayon du parallèle, et la composante, dirigée vers l'observateur, est la projection

$$MQ = \omega r \cos\widehat{MVQ} = \omega \sin \widehat{MO'S};$$

mais

$$r \sin MO'S = MS = OP;$$

par conséquent, la composante demandée est proportionnelle à OP; donc le lieu cherché est une droite dont le coefficient angulaire est proportionnel à r. Il en résulte que l'inclinaison de cette droite représentative varie avec la distance de la corde au diamètre équatorial, car $r = R\cos L$, R étant le rayon du disque et L la latitude du parallèle; elle va en diminuant comme $\cos L$: elle est donc maximum pour le diamètre équatorial, elle diminue lentement pour les parallèles voisins et tend rapidement vers zéro pour les parallèles se rapprochant du pôle.

Cette droite représentative n'a pas seulement une valeur de démonstration; l'inclinaison qu'elle présente figure justement l'inclinaison d'une raie spectrale solaire, lorsque le diamètre BC du parallèle considéré coïncide avec la fente du spectroscope dans l'image solaire projetée sur la fente [1], car les ordonnées de cette droite sont proportionnelles aux déplacements, étant proportionnelles à la composante de la vitesse.

De ces considérations on conclut le résultat suivant, qui ne s'applique qu'au cas où le réglage est aplanétique :

---

[1] On néglige ici l'influence de l'obliquité de l'équatorial solaire sur l'écliptique; l'inclinaison n'étant que de 7°, l'effet est négligeable.

Lorsque le diamètre équatorial de l'image solaire, supposée très petite, est parallèle à la fente, si l'on déplace le disque de manière que cette fente coïncide successivement avec toutes les cordes parallèles au diamètre équatorial, chaque raie solaire sur le spectre du disque paraîtra pivoter autour de son milieu.

L'inclinaison de la raie, nulle pour les cordes polaires, est maximum pour le diamètre équatorial.

Il n'est pas utile de pousser plus loin l'analyse géométrique de ce phénomène : ce qu'on vient de dire suffit pour montrer qu'avec une lentille collectrice à court foyer, même dans le cas le plus défavorable, on peut observer le déplacement caractéristique des raies solaires ; seulement, au lieu de se produire sur la ligne médiane, il se présente sur les bords du spectre.

Ces résultats démontrent l'avantage d'une lentille collectrice à court foyer, projetant une petite image du disque, lorsqu'il s'agit de la distinction des raies solaires dans le cas où l'orientation du disque solaire est défavorable.

Il n'est pas besoin de dire qu'il vaut beaucoup mieux se placer dans les conditions les meilleures, soit en utilisant le prisme hypoténuse [1], soit en attendant le moment (qui se présente à peu près toutes les six heures) où le diamètre équatorial de l'image solaire réfléchie par un héliostat est perpendiculaire à la fente du collimateur. Dans ce cas, la lentille de très court foyer n'est plus nécessaire ; les raies se déplaçant par translation, on a au contraire intérêt à les observer dans toute la hauteur du champ et l'emploi d'un plus long foyer devient avantageux.

---

[1] Le prisme hypoténuse peut être logé dans l'intérieur du collimateur, ainsi que l'a indiqué récemment M. Thollon. Je n'ai pas employé ce dispositif qui aurait entraîné des complications dans mon appareil, surtout redoutant l'astigmatisme que peut produire cette réflexion : je reconnais cependant qu'avec une construction très soignée ce prisme intérieur peut rendre de grands services.

Particularités curieuses de l'observation. — Il se présente même alors un fait physiologique curieux : l'œil perçoit le déplacement absolu des raies du foyer presque sans avoir besoin de repère, et, ce qui est fort singulier, la sensibilité pour le balancement des raies paraît maximum un peu en dehors de la ligne de visée : cela rappelle, dans un autre ordre d'idées, la sensibilité de l'œil dans la perception sur le ciel des étoiles à côté de la région que l'on regarde, étoiles qui s'effacent lorsqu'on cherche à les viser directement.

Comme exemple de ce fait, on peut citer les raies D, dont le balancement paraît toujours énorme lorsqu'elles sont au bord du champ, l'examen portant sur des raies situées dans la région centrale; vient-on à diriger le regard sur elles, le balancement reprend les proportions ordinaires.

Je terminerai l'exposé de ces observations en rapportant un autre phénomène physiologique concernant la vision des raies oscillantes. Si l'on examine un groupe mixte, en particulier le groupe $\lambda = 631$ dans la bande α lorsque les raies telluriques sont faibles, on éprouve une singulière illusion : au moindre balancement les raies mobiles paraissent se détacher en relief et osciller en avant du plan des raies fixes; il est juste d'ajouter que les deux espèces de raies n'ont pas le même aspect, ce qui contribue déjà à les différencier; aussi l'œil, conformément à ses habitudes de perspective, est-il porté à considérer les moins sombres comme les plus éloignées et les plus sombres comme les plus proches. Ce sont précisément les conditions de l'observation précitée.

Dans d'autres circonstances moins tranchées, l'illusion de perspective s'affaiblit ou s'inverse.

Je pense qu'on ne doit pas dédaigner d'étudier toutes ces singularités physiologiques qui paraissent en dehors du phénomène considéré ; mais, comme notre œil est, en définitive, l'organe qui nous révèle les faits, l'examen minu-

tieux des impressions qu'il nous transmet peut servir à accroître la netteté de ces impressions. On en a vu un exemple dans l'emploi du déplacement rythmé des raies où l'on profite d'une propriété un peu imprévue de l'œil pour multiplier en quelque sorte la puissance de notre organe et rendre manifestes des impressions voisines de la limite de perception.

Détermination théorique et expérimentale de la grandeur du déplacement des raies. — On calcule aisément la grandeur du déplacement d'une raie spectrale de longueur d'onde donnée λ d'après le principe de M. Fizeau (*Bulletin de la Société Philomathique,* décembre 1848, et *Annales de Chimie et de Physique,* 4[e] série, t. XIX, p. 211). La longueur d'onde λ de la source devient

$$\lambda' = \lambda \left(1 - \frac{v}{V}\right),$$

v étant la composante des vitesses relatives de la source par rapport à l'observateur suivant la direction du faisceau reçu, et V la vitesse de la lumière. Dans le cas où l'on considère comme source le contour apparent du Soleil aux extrémités de l'équateur, le rapport $\frac{v}{V} = \frac{2}{300000}$, car la vitesse absolue du point de l'équateur solaire est égale très sensiblement à 2^{km} par seconde.

Le rayon solaire équatorial égale 108,6 fois le rayon terrestre de 6378^{km}, et la durée de la rotation solaire est de $25^{j}\,4^{j}\,29^{m}$, suivant l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1884.

On en conclut aisément que le déplacement des raies spectrales dans le voisinage des raies D ($\lambda_1 = 589,40$, $\lambda_2 = 588,89$) est environ $\pm \frac{1}{150}$ de la distance de ces deux raies, suivant qu'on prend comme source le bord oriental ou le bord occidental de l'équateur solaire : le déplacement total atteint donc $\frac{1}{75}$ de cette distance.

Voici quelques observations directes faites pour contrôler ce résultat, au moment du maximum d'effet :

Observations du 16 février 1884.

Pointés croisés sur les raies D.

D_1........	$223^d,0$	293,6
D_2........	$454^d,0$	525,1
$D_1D_2 =$	$231^d,0$	232,5
Moyenne..	$231^d,8$	

Déplacement de la raie du nickel (Ni) rapportée aux deux raies telluriques contiguës (g et d) de $2^h 58^m$ à $3^h 5^m$, pointés croisés.

Différences des lectures.

Image solaire tangente

à gauche de la fente.		à droite de la fente.	
Ni—g.	d—N.	Ni—g.	d—Ni.
21,1	23,5	19,1	24,6
22,3	22,0	17,7	26,4
21,6	22,4	19,3	25,7
21,7	22,6	18,7	25,6

Déplacement doublé $(21,7 - 18,7) = 3^d,0.$

» $(25,6 - 25,6) = 3^d,0.$

Le double déplacement en fonction de la distance des raies D est donc égal à

$$\frac{3,0}{230,8} = \frac{1}{77,3},$$

c'est-à-dire bien rapproché du chiffre théorique.

L'appareil n'avait pas assez de stabilité pour permettre d'effectuer des vérifications plus complètes.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES GROUPES A, B ET SPÉCIALEMENT DU GROUPE α D'ANGSTROM.

Si l'on range les principaux groupes telluriques décrits ci-dessus suivant l'ordre d'éclat du champ sur lequel ils apparaissent, le groupe des raies aqueuses voisines de D est le premier, et le groupe α vient immédiatement après. Ce groupe, situé dans l'orangé, entre D et C, est visible même sous une forte dispersion, jusqu'à ce que le Soleil atteigne l'horizon : on pouvait donc en faire une étude complète à peu près à toutes les hauteurs du Soleil.

En été, aux environs de midi, les raies qui le composent sont assez faibles pour qu'il soit difficilement reconnaissable par lui-même : quelques lignes solaires, dont l'éclat est indépendant de l'épaisseur atmosphérique traversée par le faisceau lumineux, subsistent presque seules et modifient complètement l'aspect du groupe : à mesure que le Soleil descend vers l'horizon, les raies telluriques noircissent, atteignent successivement l'éclat des raies solaires et finissent même par dépasser les plus fortes lorsque le Soleil n'est plus qu'à quelques degrés de l'horizon ; toutefois, l'observation devient difficile lorsque le ciel n'est pas très pur : s'il y a de la brume, la région s'assombrit, les détails s'effacent et l'observation devieut impossible, faute de lumière. Si l'on diminue beaucoup la dispersion, alors le groupe paraît se réduire à une ligne unique qu'on peut confondre aisément avec la raie C, d'autant que C s'enveloppe de raies telluriques qui en modifient l'apparence.

Dans les jours bien clairs, au contraire, on suit la progression indiquée ; mais le groupe se complique bientôt de raies nouvelles qui, très rapidement, prennent un éclat

extraordinaire, après avoir été presque invisibles durant la plus grande partie de la journée.

En résumé, les groupes situés entre α, C et B revêtent des aspects très divers, suivant la hauteur du Soleil : aussi les premiers relevés micrométriques que j'effectuai sur les lignes qui les composent me donnèrent-elles l'impression pénible qu'on éprouve lorsqu'on se voit attelé à une besogne compliquée sans grand espoir d'en tirer quelque résultat net ou élégant.

C'est à l'étude du groupe α que j'ai consacré le plus d'efforts : les résultats obtenus ayant permis d'en démêler la constitution, j'ai été conduit à examiner aussi en détail les bandes B et A, avec les réseaux dont je disposais. Il a fallu modifier les méthodes ordinaires de réduction numérique des observations ; j'insisterai un peu longuement sur les modifications qui permettent d'utiliser toute la puissance dispersive de ces réseaux, et je décrirai deux méthodes de réduction applicables aux observations faites avec un spectroscope de grandes dimensions, non muni du cercle gradué.

La première méthode ne met en œuvre que la valeur angulaire du micromètre, la constante approchée du réseau et la connaissance de la longueur d'onde d'une seule raie du groupe étudié ; on peut l'appeler *méthode du facteur de réduction*, parce que l'on calcule *a priori* le facteur qui permet de réduire en longueur d'onde les pointes micrométriques.

La seconde méthode, applicable lorsque l'on connaît la longueur d'onde d'un certain nombre de raies, est une simple *méthode d'interpolation*.

MÉTHODES DE MESURE.

1° *Méthode du facteur de réduction.*

Il est bon de décrire cette méthode avec quelques détails, parce qu'elle s'applique au cas où le réseau n'est pas installé sur un cercle gradué susceptible de donner des mesures de précision. Ce cas se présentera de plus en plus à mesure que la construction des réseaux se perfectionnera : il est probable, en effet, que ces réseaux, tracés sur des surfaces de métal de miroir, seront de plus en plus larges et pesants; ils nécessiteront des lunettes dont le pouvoir optique et par conséquent les dimensions seront assez considérables pour qu'on renonce à les monter sur des goniomètres à cercles gradués.

On arrivera donc, par nécessité ou au moins par économie, à prendre le parti que j'ai été obligé d'adopter pour utiliser le beau réseau de M. Rowland, c'est-à-dire à installer l'appareil sur une table sur laquelle on fixe le collimateur et la lunette, et de se borner, comme appareil de précision, à un micromètre à fil.

Cette installation économique peut, à la rigueur, ainsi qu'on le verra, suffire pour dresser des cartes spectrales, avec tous les détails que comporte la dispersion du réseau : elle permet des *mesures différentielles* très précises ; elle conduit même à des *déterminations absolues* lorsqu'on connaît des repères avec une précision suffisante.

La précision des repères est inférieure à celle des pointés différentiels qu'on obtient avec l'appareil décrit ci-dessus, parce que les goniomètres ordinaires des cabinets de Physique sur lesquels on peut placer ces beaux réseaux ont un pouvoir optique insuffisant. Lorsqu'on voudra aller plus loin que l'approximation dont j'ai dû me con-

tenter, on sera probablement arrêté par des difficultés analogues à celles que j'ai rencontrées ([1]).

On sera donc dans l'alternative inévitable, ou de perdre de la précision par l'emploi d'un appareil différenciel, ou de la perdre par les erreurs survenant dans la détermination absolue.

FORMULES RELATIVES AU SPECTROSCOPE DÉCRIT CI-DESSUS.

L'appareil, comme on l'a vu plus haut, ne comporte aucun cercle gradué; il comprend, outre le réseau, un collimateur et une lunette munie d'un micromètre à fil. Les axes optiques principaux de ces deux instruments sont inclinés d'un angle voisin de 43°, calculé par la condition que certaines raies du spectre du deuxième ordre soient diffractées normalement au plan du réseau.

L'axe optique du collimateur est fixe et bien défini : c'est la droite qui joint le milieu de la fente au centre optique de l'objectif. Au contraire, l'axe optique de la lunette, bien que le corps cylindrique de l'instrument soit égale-

---

([1]) Dès que je fus en possession du réseau Rowland, je l'installai sur la plate-forme centrale du goniomètre Brunner appartenant au laboratoire de Physique de l'École Polytechnique et dont j'ai eu plusieurs fois l'occasion de signaler la précision.

A ma grande surprise je trouvai des erreurs atteignant parfois 30″, 40″ et même 90″ dans la mesure des incidences, c'est-à-dire huit à dix fois l'ordre de grandeur que comportaient d'ordinaire les pointés avec cet instrument.

Après divers essais, je reconnus que ces erreurs venaient probablement du poids, et par suite du moment d'inertie du réseau : le frottement des axes emboîtés, celui des pinces de serrage ne suffisaient pas à le maintenir fixe; à chaque mouvement de l'alidade, la pince de serrage cédait d'une petite quantité dans le sens du mouvement.

Ce cercle, qui n'avait jamais présenté de semblables anomalies auparavant, dut être examiné minutieusement par le constructeur : la plate-forme et la pince de serrage furent modifiées; depuis, ces grosses erreurs ne se sont plus montrées, mais la charge produite par ce lourd réseau sur la plate-forme exige une bien plus grande délicatesse dans la manœuvre de l'appareil.

ment fixe, peut être considéré comme indéterminé ; c'est la droite qui joint le centre optique de l'objectif à la croisée du fil du réticule : comme le fil vertical est mobile, l'axe optique *secondaire* dépend donc de la position ou coordonnée x de ce fil.

Il n'y a aucun intérêt à déterminer l'axe optique principal de la lunette dont les propriétés ne se distinguent en rien de celles des axes optiques secondaires.

Il résulte de ces remarques que l'angle des axes optiques des deux instruments n'est déterminé que si l'on se donne la coordonnée x du fil mobile, coordonnée exprimée en tours et fractions de tour de la vis micrométrique qui le mène.

Si l'on connaît la valeur angulaire q d'un tour de cette vis, il suffira de déterminer l'angle φ_0 des deux axes correspondant à une position x_0 du fil pour en conclure l'angle φ correspondant à une position x quelconque de ce fil ; on aura en effet (vu l'exiguïté du champ qui se réduit à quelques minutes d'angle)

$$(1) \qquad \varphi = \varphi_0 - q(x - x_0),$$

q étant l'angle sous-tendu au centre optique de l'objectif par le déplacement du fil correspondant à un tour de vis : le signe — adopté ici provient de ce que le sens des x positifs (de gauche à droite) correspond ici à une diminution de φ (*fig.* 9).

Soient

OC la direction de l'axe optique du collimateur ;
OL celle de la lunette ;
ON celle de la normale au plan du réseau.

En appelant l'angle d'incidence $i = \text{NOC}$, l'angle de diffraction $\delta = \text{NOL}$, l'angle des deux axes optiques

$$\varphi = \text{LOC},$$

on aura

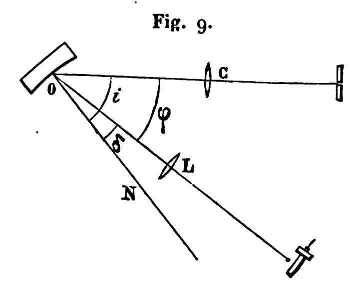
$$(2)\qquad i = \varphi + \delta,$$

et la relation bien connue qui lie dans les réseaux plans l'angle d'incidence à l'angle de diffraction

$$(3)\qquad \sin i + \sin \delta = \frac{m\lambda}{a},$$

a étant la constante du réseau (intervalle moyen de deux traits consécutifs) et m l'ordre du spectre de diffraction observé.

Fig. 9.



Éliminant i, qu'on ne mesure pas directement, et remplaçant la somme des sinus par un produit, il vient

$$2 \sin\left(\frac{\varphi}{2} + \delta\right) \cos\frac{\varphi}{2} = \frac{m\lambda}{a},$$

expression qui sera employée pour calculer δ lorsque φ, λ, m et a seront connus, en les mettant sous la forme

$$(4)\qquad \sin\left(\frac{\varphi}{2} + \delta\right) = \frac{m\lambda}{2a\cos\frac{\varphi}{2}}.$$

OPÉRATIONS A EFFECTUER.

La première opération consiste à déterminer l'angle φ_0 correspondant à une position x_0 du fil du micromètre. On y parvient en observant une région du spectre (solaire ou

autre) offrant des raies facilement reconnaissables et dont les longueurs d'onde sont bien déterminées; pour éviter toute mesure directe d'angle, on fera cette observation pour une incidence telle, que les faisceaux diffractés soient sensiblement normaux à ce plan du réseau.

Soit λ_0 la longueur d'onde de la raie réelle ou idéale qui, diffractée normalement au plan du réseau, correspond au point x_0. Dans ce cas on a rigoureusement $\delta = 0$: il reste donc $i = \varphi$.

Substituant dans la formule (3), il vient

$$\sin \varphi_0 = \frac{m_0 \lambda_0}{a},$$

m_0 étant l'ordre du spectre observé [1].

La seconde opération consiste à amener dans le champ de la lunette, en tournant le réseau, la région qu'on veut relever au micromètre; on fixe le réseau dans la position qui place au milieu du champ une raie dont la longueur d'onde λ_1 est connue d'avance.

Soient

x_1 le pointé sur λ_1;
δ_1 la déviation de cette raie;
m_1 l'ordre du spectre observé.

On calculera δ_1 à l'aide de la formule (4)

$$\sin\left(\frac{\varphi_1}{2} + \delta_1\right) = \frac{m_1 \lambda_1}{2a \cos \frac{\varphi_1}{2}},$$

(1) On peut profiter de cette première opération pour déterminer la valeur q angulaire du tour de vis du micromètre en pointant quelques-unes des raies du champ : comme ces raies sont voisines de l'angle de diffraction normale, on a la relation très simple (9) et (10), qu'on démontre plus loin.

$$d\lambda = \frac{a}{m} d\delta = \frac{aq}{m} dx.$$

expression qui suppose que l'on connaît une valeur approchée de la constante a du réseau.

L'angle φ_1 est l'angle de l'axe optique secondaire de la lunette, défini par la position x_1 de la raie λ_1 avec l'axe du collimateur : il est donné par la formule (1)

$$\varphi_1 = \varphi_0 - q(x_1 - x_0);$$

par suite, tout est connu dans l'expression ci-dessus, sauf δ_1 qui est ainsi déterminé ([1]).

La troisième opération, ou opération principale, est le relevé micrométrique des raies visibles dans le champ de la lunette ; à cet effet, on détermine chaque raie par un point x qui définit la distance de cette raie au repère λ_1 ; dans cette opération le réseau reste fixe, $i =$ const., la déviation δ correspondant à x varie avec la raie pointée λ.

Grâce à l'exiguïté du champ, qui n'a que quelques minutes d'étendue angulaire, on peut considérer les distances micrométriques $x - x_1$, les distances angulaires $\delta - \delta_1$, par suite les différences $\lambda - \lambda_1$, comme des variations infiniment petites de x, de δ et de λ, c'est-à-dire comme des différentielles, et écrire

$$x = x_1 + dx_1, \quad \delta = \delta_1 + d\delta_1, \quad \lambda = \lambda_1 + d\lambda_1.$$

Ces variations sont liées par les relations suivantes, qu'on obtient en différentiant les équations (1), (2) et (3) ; l'équation (3), écrite ainsi

$$\sin i_1 + \sin \delta_1 = \frac{m\lambda_1}{a},$$

([1]) Si l'on ne connaissait pas la constante du réseau, on pourrait se passer de la détermination de cette constante en disposant un cercle gradué donnant la minute pour supporter le réseau : alors on mesurerait directement δ_1 à l'ordre d'approximation suffisante pour les calculs ultérieurs.

Il est facile de voir qu'avec le même cercle gradué les deux opérations sont équivalentes ; de sorte qu'on peut employer ce cercle soit à la mesure approchée de a, soit à la mesure approchée de δ_1, et finalement on calcule a et δ_1.

donne d'abord, en y faisant $di = 0$,

$$\cos\delta_1 \, d\delta_1 = \frac{m}{a} \, d\lambda_1;$$

on en tire

$$(5) \qquad d\lambda_1 = \frac{a}{m_1} \cos\delta_1 \, d\delta_1.$$

D'autre part, la relation (2) différentiée donne

$$d\varphi + d\delta = 0;$$

d'où l'on conclut (ce qui est évident sur la figure) que les variations de δ sont égales et de signe contraire aux variations angulaires correspondant aux déplacements du réticule.

Enfin la relation (1) donne

$$\varphi = \varphi_0 - q(x - x_0);$$

on aura donc

$$d\varphi = - q \, dx$$

et par suite

$$(6) \qquad d\lambda_1 = + \frac{aq}{m} \cos\delta_1 \, dx_1,$$

expression qui permet de réduire en longueur d'onde les pointés micrométriques effectués sur les diverses raies dans le voisinage du repère λ_1.

On désignera, pour abréger, par *facteur de réduction* la quantité

$$(7) \qquad R = + \frac{aq}{m} \cos\delta_1,$$

qui ramène (6) à la forme

$$(8) \qquad d\lambda_1 = R \, dx.$$

Les formules (5) et (6), dans le cas où δ_1 est voisin de

zéro, se simplifient, puisque $\cos\delta_1 = 1$,

$$(9) \qquad d\lambda_1 = \frac{a}{m_1}\, d\delta_1,$$

$$(10) \qquad d\lambda_1 = \frac{aq}{m}\, dx_1;$$

ce sont celles qu'on emploie dans la première opération pour déterminer la valeur angulaire q du tour de vis.

Remarque. — Le même coefficient de réduction sera applicable dans un champ d'autant plus étendu que δ_1 sera plus voisin de zéro; en effet, au voisinage de $\delta_1 = 0$, $\cos\delta_1$ passe par un maximum et reste constant dans une très grande étendue angulaire [1].

Comme on est maître de l'angle φ dans l'installation de l'appareil, on le choisira de manière que δ soit un petit angle. Il résulte de ce choix des simplifications notables non seulement dans le calcul des réductions, mais même dans la méthode d'observation; en effet, si $\cos\delta_1$ varie peu avec δ_1, une petite erreur sur δ_1 n'aura pas d'influence sur le facteur R.

Dès lors la valeur de φ_1 ou celle de φ_0 n'a pas besoin de les déterminer avec une extrême rigueur; quelques secondes, souvent même plusieurs minutes d'erreur, n'auront qu'un effet négligeable.

On en conclut aussi qu'un léger défaut de stabilité dans l'appareil, modifiant de quelques secondes l'angle φ_0 des axes optiques, ne présente aucun inconvénient appréciable lorsque δ_1 est très petit.

Mais cette stabilité doit être parfaite pendant le relevé

---

(1) Si l'on veut, par exemple, que le facteur $\cos\delta_1$ ne varie pas de $\frac{1}{1000}$ de sa valeur, on en conclut $\cos\delta_1 = 1 - \frac{1}{1000}$, 0,999; d'où l'on tire

$$\log\cos\delta_1 = \bar{1},99957 \quad \text{et} \quad \delta_1 = \pm 2^\circ, 33'.$$

Donc, dans un intervalle de 2° 30′ de part et d'autre de la position de diffraction normale ou dans une étendue totale de plus de 5°, le facteur de réduction reste constant à un millième près de sa valeur.

micrométrique, car toute variation accidentelle du repère dx_1 entraîne une erreur correspondante $d\lambda_1$. Des variations légères, mais continues, se présentent quelquefois; on les élimine par des lectures croisées, c'est-à-dire répétées en ordre inverse; mais ces variations n'affectent pas le facteur de réduction.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES QUANTITÉS QUI ENTRENT DANS LE FACTEUR DE RÉDUCTION.

1° *Angle des axes optiques de la lunette et des collimateurs.*

Réglage préalable. — On tourne le réseau autour de l'axe vertical de la plate-forme ([1]) sur lequel il est fixé, de manière à le rendre normal à l'axe optique de la lunette. A cet effet, on enlève l'oculaire et même au besoin toute la pièce oculaire, et l'on envoie, à l'aide d'une glace sans tain, un faisceau de lumière dans l'axe de la lunette : l'apparition de points brillants sur l'objectif témoigne que le faisceau est bien dirigé : l'illumination de la surface du réseau, surtout dans la partie non striée, permet de constater que le réseau est presque normal à l'axe optique; on replace alors le micromètre, et avec une loupe de foyer convenable on cherche, à travers la glace sans tain, l'image du fil du réticule amené au milieu du champ. On établit la coïncidence du fil et de l'image en tournant convenablement le réseau et en réglant le tirage de la lunette.

Finalement on remet l'oculaire, on éclaire la fente du collimateur par un rayon de lumière solaire et l'on relève

---

([1]) Cette opération montre comment l'installation de l'appareil doit être conduite. La plate-forme, plus ou moins improvisée, doit tourner autour d'un axe perpendiculaire à la table sur laquelle la lunette et le collimateur sont fixés; les axes optiques de ces deux pièces sont rendus sensiblement parallèles à la table.

avec le fil du micromètre les raies principales visibles dans le champ. Les pointés sur les raies dont les longueurs d'onde sont connues permettent, par un calcul de parties proportionnelles, de déterminer la longueur d'onde λ_0 correspondant à la fonction x_0 du fil en coïncidence avec son image. On en conclut l'angle φ_0 des deux axes par l'application de la formule (3).

2° *Valeur angulaire du tour de vis du micromètre à fil.*

Le relevé des raies du spectre solaire qu'on vient d'effectuer permet en outre de déterminer la valeur angulaire q du tour de vis si les longueurs d'onde de ces raies sont exactement connues : en effet, la formule (6) donne, dans le cas où δ_1 est voisin de zéro (10)

$$d\lambda_1 = \frac{aq}{m_1} dx_1$$

ou

$$\lambda' - \lambda'' = \frac{aq}{m_1}(x' - x''),$$

m_1 étant l'ordre du spectre observé : on en tire la valeur (exprimée en tours de vis) correspondant aux pointés des raies λ', λ''.

On voit que la valeur de la constante a du réseau n'a pas besoin d'être connue explicitement pour l'emploi des formules (6) ou (10); elle n'est utile que pour la détermination de q et pour le calcul de φ et de δ ; comme ces deux angles n'exigent pas une précision comparable à celle des pointés micrométriques, on peut se contenter pour a d'une valeur approchée.

3° *Valeur approchée de la constante du réseau.*

D'après ce qu'on vient de dire, il suffit de déterminer la constante a du réseau dans des conditions de précision or-

dinaire, c'est-à-dire en mesurant les angles à moins d'une minute près. Les incertitudes que peuvent entraîner l'installation et la manœuvre de ces lourds réseaux en métal n'ont donc pas d'inconvénient dans la méthode actuelle.

L'opération consiste à mesurer la déviation des spectres de différents ordres de la lumière de la soude par exemple, dont les longueurs d'onde sont prises comme point de départ.

EXEMPLE NUMÉRIQUE.

1° *Valeur angulaire du tour de vis.* — Observations du 16 août 1884. Réseau Rowland. Lunette : distance focale, $1^m,40$; tirage de l'oculaire (origine arbitraire), $4^{cm},20$.

Relevé sous l'incidence sensiblement normale de cinq raies du spectre du second ordre, dont voici les valeurs, empruntées à mon Mémoire sur les raies telluriques [1] :

λ.	600,20.	600,76.	601,57.	602,09.	602,62.
	tours	tours	tours	tours	tours
x.......	0,669	2,803	5,970	7,964	10,006
x.......	0,720	2,869	5,985	7,976	10,004
x.......	0,735	2,873	6,013	8,009	10,043
x.......	0,744	2,898	6,031	8,005	10,068

Prenant les moyennes des deux lignes consécutives, de manière à éliminer la petite variation avec le temps :

λ.	600,20.	600,76.	601,57.	602,09.	602,62.
	tours	tours	tours	tours	tours
x.......	0,695	2,836	5,978	7,970	10,005
x.......	0,728	2,871	5,999	7,993	10,024
x.......	0,740	2,886	6,022	8,007	10,056
Moy...	0,721	2,864	6,000	7,990	10,028

λ.	600,20.	600,76.	601,57.	602,09.	602,62.	Somme.
	tours	tours	tours	tours	tours	tours
dx.......	0,000	2,143	5,279	7,269	9,307	23,998
$d\lambda$.......	»	0,56	1,37	1,89	2,42	6,24

(1) *Journal de l'École Polytechnique*, LIIIe Cahier, p. 175.

L'application de la formule (10) donne

$$aq = m\frac{\Sigma(\lambda' - \lambda'')}{\Sigma(x' - x'')} = \frac{2\times 6,24}{23,998},$$

d'où

$$\log aq = \bar{1},71604;$$

comme on a (*voir* plus loin, p. 52),

$$\log a = 3,24530,$$

on en tire

$$\log q = \bar{1},47074,\quad (q)'' = \frac{q}{\sin 1''} = 60'',977,$$

$$\log(q)'' = 1,78517.$$

La constante a du réseau qui figure dans la valeur de aq est exprimée, comme les longueurs d'onde, en millionièmes de millimètre.

Remarque. — Il ne faut pas oublier que cette valeur de q correspond au tirage $4^{\text{cm}},20$ pour un autre tirage; cette valeur doit être multipliée par le rapport inverse des distances focales.

2° *Calcul de l'angle φ_0 des axes optiques de la lunette et du collimateur.* — Le fil coïncidait avec son image par réflexion normale à la lecture $x_0 = 7^{\text{tours}},116$ du micromètre. Dans la même incidence, la raie $\lambda = 600,20$ du spectre du second ordre était dans le champ; le fil était en coïncidence avec elle pour la lecture $7^{\text{tours}},636$ (les lectures croissent dans le même sens que les longueurs d'onde).

On pourrait négliger la différence des deux pointés qui ne diffèrent que de $dx = 0^{\text{tour}},520$ ou environ une demi-minute; mais la réduction est si facile, qu'il vaut mieux appliquer la règle; cherchons donc quelle est la longueur d'onde de la raie fictive correspondant au point $7^{\text{tours}},116$ qui définit l'axe optique de la lunette : on appliquera la formule (10), puisque $\cos\delta = 1$; on aura d'ailleurs $m = 2$,

$$d\lambda = \frac{aq}{2}dx;$$

on en tire

$$d\lambda = -0,135,$$

d'où

$$\lambda_0 = 600,200 - 0,135 = 600,065,$$

avec

$$m_0 = 2.$$

On déduit de cette coïncidence l'angle φ que font entre eux les axes optiques du collimateur et de la lunette,

$$\sin\varphi_0 = \frac{m_0\lambda_0}{a}.$$

La valeur de a a été déduite d'une série assez nombreuse de déterminations faites en novembre 1883, à l'aide d'un grand goniomètre Brunner, appartenant au Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique (1). Les chiffres étaient très concordants; j'ai adopté la moyenne :

$$\log a = 3,24530, \quad (a = 1759,13 = 0^{\text{mm}},00175913);$$

d'où l'on tire

$$\varphi_0 = 43^\circ\, 1'\, 8''.$$

(1) Voici l'une de ces déterminations (22 novembre 1883) qui donne trois valeurs de a, reproduisant précisément la valeur moyenne adoptée : elle comprend l'observation de la raie D_2 de la soude ($\lambda = 588,89$, valeur donnée par Ångström) dans trois spectres : on emploie la formule (2), dans laquelle on pose

$$i + \delta = \Delta_m \quad \text{ou} \quad \delta = \Delta_m - i,$$

parce qu'on rapporte les déviations au faisceau réfléchi; par suite,

$$\sin i + \sin(\Delta_m - i) = \frac{m\lambda}{a}$$

ou

$$2\sin\left(\frac{\Delta_m}{2}\right)\cos\left(i - \frac{\Delta_m}{2}\right) = \frac{m\lambda}{a},$$

expression calculable directement par logarithmes.

	Pointés.	D'où l'on conclut.	Et par calcu logarithmiqu
Faisceau direct............	89°.59′.56″	$180^\circ - 2i =$ 99°.14′.38″	
Faisceau réfléchi..........	350.45.18	$i =$ 40.22.41	
1er spectre de gauche......	29.39. 0	$\Delta_{-1} = -$ 38.54.42	$\log a = 3,24$
1er spectre de droite.......	328.37. 9	$\Delta_{+1} = +$ 22. 8. 9	3,24
2e spectre de gauche.....	309. 8.15	$\Delta_{+2} = +$ 41.37. 3	3,24
		Moyenne........	$\log a = 3,24$

3° *Calcul du facteur de réduction.* — Je prendrai comme exemple une partie du groupe α dans le spectre du troisième ordre. La raie choisie comme repère dans cette région est définie par la longueur d'onde $\lambda_1 = 627,67$, ainsi qu'il résulte d'une série d'observations faites avec le réseau Rutherfurd dont il a été question précédemment.

Cette raie a été amenée dans le champ de la lunette, et le pointé sur elle a donné $0^{\text{tour}},940 = x_1$. Appliquant la formule (1), on aura, pour l'angle φ_1 correspondant à ce pointé,

$$\varphi_1 = \varphi_0 - (q)''(x_1 - x_0),$$

expression dans laquelle on substituera les données ou résultats précédents

$$\varphi_0 = 43^\circ 1' 8'', \quad \log(q)'' = 1,78517, \quad x_0 = 7,116.$$

Comme φ_0 est exprimé en degrés, minutes et secondes sexagésimales, les deux membres de la formule (1) ont été divisés par $\sin 1''$, de sorte que q est remplacé par

$$(q)'' = \frac{q}{\sin 1''}.$$

On en déduit

$$\varphi_1 = 43^\circ 1' 8'' + 6' 18'' = 43^\circ 7' 26''.$$

Connaissant φ_1, on calculera δ_1 par la formule (4)

$$\sin\left(\frac{\varphi_1}{2} + \delta_1\right) = \frac{m_1 \lambda_1}{2a\cos\left(\frac{\varphi_1}{2}\right)};$$

substituant,

$$m_1 = 3, \quad \lambda_1 = 627,67, \quad \log a = 3,24530$$

et

$$\varphi_1 = 43^\circ 7' 26'',$$

on trouve

$$\delta_1 = 13^\circ 34' 14''.$$

Le facteur de réduction se calcule par la formule (7), qui donne

$$R = \frac{aq}{m_1}\cos\delta_1,$$

d'où l'on déduit

$$\log R = \bar{1},22662, \quad R = 0,16851.$$

On remarquera que ce facteur n'est valable que dans le voisinage de λ_1.

Si δ_1 était voisin de zéro, on n'aurait aucune crainte de l'appliquer dans un intervalle de plusieurs degrés (*voir* ci-dessus); mais ici, où cet angle est de $13°34'14''$, on peut se demander quelle est l'étendue angulaire dans laquelle la formule (8)

$$d\lambda = R\,dx$$

est applicable.

Il faut remarquer que les pointés micrométriques ne sont guère exacts à plus de $\frac{1}{100}$ de tour du micromètre. Le champ total comprenant environ 10 tours, l'approximation de $\frac{1}{1000}$ est la limite extrême qu'on peut demander. Cherchons donc entre quelles limites δ_1 doit être compris pour que R, c'est-à-dire $\cos\delta_1$, ne varie pas de $\frac{1}{1000}$.

On a

$$\log\left(1 + \frac{1}{1000}\right) = 0,00043\,;$$

or $\log\cos\delta$ aux environs de $13°34'$ varie de 0,00003 pour un accroissement de $1'$.

Donc δ peut varier de $\frac{43}{3} = 14'$, c'est-à-dire presque une fois et demie l'étendue du ehamp, sans que $\cos\delta$ varie de $\frac{1}{1000}$ de la valeur.

La valeur de R ainsi calculée pourra donc actuellement servir pour la réduction des pointés de toutes les raies du champ où λ_1 sert de repère direct, et même pour toutes les raies du groupe α; car l'approximation du $\frac{1}{1000}$ sur les dx est bien supérieure à celle que l'on conserve pour les valeurs de λ déduites de ces relevés.

Du reste, il est, en général, utile de se ménager d'autres repères, à titre de vérification, de manière à comparer le résultat obtenu par le relevé micrométrique et le chiffre obtenu par une détermination directe.

Calcul de proche en proche du facteur de réduction. —

On pourrait à la rigueur, en l'absence de repères suffisamment rapprochés, calculer les longueurs d'onde des raies provenant de relevés micrométriques successifs dans un intervalle angulaire relativement considérable, par l'emploi réitéré de la méthode que l'on vient d'exposer.

Ainsi, partant du repère λ_1 qui donne φ_1, δ_1 et le coefficient de réduction R_1, on calculera la longueur d'onde λ_2 et δ_2 d'une certaine raie commune à la série des pointés et à la suivante : cette raie, dans la nouvelle série, occupera dans le champ la position définie par le pointé x_2 ; on pourra donc calculer φ_2 par la formule (1)

$$\varphi_2 = \varphi_0 - (q)''(x_2 - x_0),$$

de là déduire δ_2 par la formule (4) et finalement R_2. Ce coefficient de réduction servira à calculer la longueur d'onde de toutes les raies de la série, y compris une certaine raie λ_3 commune à la série présente et à la suivante. Cette raie λ_3 occupera la position x_3 dans le champ de la lunette lors de cette troisième série : ces deux données λ_3 et x permettront donc de calculer φ_3, δ_3, R_3 et ainsi de suite.

On voit que la précision de ces calculs de proche en proche n'est limitée que par l'exactitude avec laquelle on connaît la valeur angulaire des tours de vis du micromètre et par la stabilité des instruments.

Correction de la valeur angulaire du micromètre avec la longueur focale. — Il est utile de faire remarquer que, dans une grande étendue, le défaut inévitable d'achromatisme des objectifs ou la courbure du réseau conduit à modifier légèrement la mise au point pour conserver la netteté des raies dans le plan du réticule. Cette modification entraîne une correction à la valeur angulaire du tour de vis : en effet, soient q cette valeur correspondant à

une distance focale F et q' pour une distance F′, on aura évidemment

$$Fq = F'q' \quad \text{ou} \quad \frac{q'}{F} = \frac{q}{F'} = \frac{q' - q'}{F - F'},$$

d'où l'on tire

$$q' - q = \frac{F - F'}{F} q'$$

et

$$q'\left(1 + \frac{F' - F}{F}\right) = q.$$

Or $F' - F$ représente la différence des tirages de la pièce que porte le micromètre à fil ; si donc on appelle t et t' les lectures de la graduation (gravée sur le tube de tirage) qui définit la position des micromètres, on aura

$$t' - t = F' - F;$$

on l'exprimera avec la même unité que F et la graduation croissant dans le même sens.

La fraction $\frac{t' - t}{F}$ sera généralement un nombre très petit dont on pourra négliger le carré devant l'unité : on aura donc

$$q' = q\left(1 - \frac{t' - t}{F}\right),$$

correction facile à appliquer et qui sera souvent négligeable.

DEUXIÈME MÉTHODE. — MÉTHODE D'INTERPOLATION.

C'est la méthode à recommander lorsqu'on possède des déterminations suffisamment précises de repères assez rapprochés. La méthode du *facteur de réduction* est un peu complexe lorsqu'on veut l'appliquer en toute

rigueur, mais elle a l'avantage de donner avec une grande exactitude, sinon les valeurs absolues, du moins les différences de longueur d'onde des raies d'un groupe qu'on veut étudier, par le calcul *a priori* du facteur de réduction : elle sert donc en tout cas de contrôle.

En effet, on reconnaît aisément que les pointés effectués avec un micromètre à fil, au foyer d'une lunette présentant une grande distance focale, offrent une précision beaucoup plus grande que les mesures angulaires effectuées avec un goniomètre à vernier muni de lunettes à faible distance focale.

Mais, d'autre part, si le goniomètre ne donne pas des pointés différentiels aussi précis, il a l'avantage de donner, par des calculs *indépendants*, la longueur d'onde absolue des raies observées; la précision est moindre, il est vrai, mais l'erreur à craindre n'est pas très considérable et peut souvent être estimée.

Il sera donc bon d'employer concurremment les deux méthodes de réduction ; celle des pointés micrométriques donnant, en quelque sorte, le détail des groupes; celle du goniomètre fournissant les repères. Lorsque les repères sont suffisamment nombreux, c'est alors que l'on peut combiner les deux méthodes d'observation et calculer *a posteriori* le facteur de réduction. Il suffit en effet de déterminer les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 de deux raies correspondant à deux pointés micrométriques x_1 et x_2; comme les intervalles sont très petits, on peut appliquer la loi de proportionnalité et calculer λ correspondant à x par la formule

$$\frac{x_1 - x}{x_1 - x_2} = \frac{\lambda_1 - \lambda}{\lambda_1 - \lambda_2}:$$

c'est donc une *simple interpolation* par parties proportionnelles.

Ce mode de réduction est évidemment le plus simple de tous : j'ai cherché à l'employer dès le début. Malheureu-

sement le grand réseau Rowland, placé sur le plus grand cercle dont je disposais, conduisait alors, ainsi qu'on l'a vu plus haut, à des erreurs inacceptables : j'ai été obligé de me contenter de déterminations absolues faites avec le réseau Rutherfurd, monté sur un petit cercle; il était donc bon de réduire au minimum le nombre de données absolues et de profiter du calcul *a priori* du *facteur de réduction*. Pour les raies du groupe α, l'éclat du champ étant considérable, j'ai pu opérer sur le spectre du quatrième ordre : l'approximation a été très satisfaisante, malgré l'emploi d'un petit cercle et d'un réseau relativement moins dispersif. A la fin de ces études, étant parvenu à faire corriger le défaut présenté par le grand cercle Brunner, j'ai pu faire quelques déterminations absolues avec le réseau Rowland et employer la méthode d'interpolation.

On verra que les deux méthodes conduisent à des résultats extrêmement voisins et se prêtent un mutuel contrôle.

TROISIÈME PARTIE.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

I. — Étude du groupe α (Angström).

Je ne m'arrêterai pas à décrire les séries d'opérations préliminaires exécutées pour étudier le groupe α; elles ont été fort longues : elles ont compris tous les essais décrits ci-dessus pour arriver à la méthode du balancement des raies. Mais, si l'on fait abstraction de ces études générales, on peut dire que les mesures ont été conduites en quelque sorte par approximations successives :

1° Une première série de relevés a été faite en vue de construire une Carte provisoire, destinée à dénommer chaque raie.

2° Cette Carte une fois obtenue, une série de pointés micrométriques plus soignés a donné les éléments du calcul des positions définitives des raies.

3° Les déterminations des longueurs d'onde de quatre raies principales destinées à servir de *repères,* faites avec le réseau Rutherfurd et le petit cercle portatif de Brunner.

4° Une nouvelle détermination de ces repères avec le réseau Rowland et le grand cercle Brunner modifié.

5° Une série de pointés micrométriques des raies purement telluriques du groupe α, en vue de la comparaison avec les raies correspondantes de B et A.

6° Enfin la série des opérations décrite précédemment suivant la méthode du *facteur de réduction.*

Le Tableau suivant renferme les déterminations utilisées pour le calcul des résultats définitifs.

L'*ordre de grandeur* des raies indiqué dans la dernière colonne est représenté par un chiffre de 1 à 10 en chiffres arabes pour les raies d'origine solaire ou raies métalliques : elles sont définies dans la dernière colonne par le mot *solaire.* Les chiffres romains majuscules sont appliqués aux raies telluriques, que je crois devoir attribuer à l'atmosphère sèche : ces raies sont réparties suivant une loi quasi régulière qui donnera lieu plus loin à des remarques intéressantes. Enfin les chiffres romains minuscules sont réservés pour noter la grandeur des raies telluriques (désignées en outre par Aq), qui semblent devoir être attribuées à la vapeur d'eau.

TABLEAU I.

Raies sombres composant le groupe α (Angström).

Méthode du facteur de réduction.		Méthode d'interpolation.					
x. Pointés micro-métriques.	λ. Valeur en longueur d'onde.	x. Pointés micro-métriques.	λ. Valeur en longueur d'onde.	Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
tours	tours						
—0,884	627,521	—0,813	627,520	Bord.	627,54	IV	»
—0,814	533	—0,710	539	»	56	V	»
»	»	»	»	»	58	VII	»
—0,475	590	—0,440	589	»	61	V	»
—0,386	605	—0,360	603	»	62	V (*double*)	»
—0,273	624	—0,246	625	»	64	VII	»
»	»	»	»	»	67	VIII	»
»	627,670*	»	627,670*	Raie principale.	627,69	I	»
»	»	»	»	»	72	VIII	»
»	»	»	»	»	75	IX	»
+0,467	749	0,420	748	»	77	III	»
0,603	772	0,540	770	»	79	III	»
»	»	0,884	834	»	85	6	Solaire.

»	»	2,394	628,113	»	628,13	ij	Aq.
2,788	628,140	2,508	134	»	15	III	»
»	»	»	»	»	16	10	Solaire.
3,418	246	3,085	241	»	26	IV	»
3,839	317	3,484	315	»	34	VI	»
»	»	3,845	381	»	40	9	Solaire.
»	»	4,168	441	»	46	i	Aq.
»	»	4,360	477	»	50	7	Solaire.
5,764	641	5,217	635	Isolée α_0.	66	V	»
»	»	5,316	654	»	67	ij	Aq.
»	»	5,977	776	»	80	ij	Aq.
0,971	805	6,110	801	α'_1.	82	IV	»
1,455	628,886	6,555	883	α''_1.	90	III	»
[illegible]	»	6,870	941	»	96	VIII	»
[illegible]	»	6,955	628,957	»	628,98	3	Solaire.
2,615	629,085	7,598	629,076	α'_2.	629,10	IV	»
»	»	7,852	123	»	14	ij	Aq.
3,086	161	8,046	159	α''_2.	18	III	»
»	»	8,559	254	»	27	IX	»
"	»	8,959	328	»	35	VIII	»
	382	9,237	379	α'_3.	40	II	»
	462	9,667	459	α''_3.	48	II	»
	»	9,952	512	»	53	VIII	»
»	»	10,377	590	»	61	ij	Aq.
»	»	10,655	642	»	66	3	Solaire.
6,353	629,711	11,017	629,709	α'_4.	629,73	II	»

Tableau I.

Raies sombres composant le groupe α (Angström).

Méthode du facteur de réduction.		Méthode d'interpolation.					
x. Pointés micro-métriques.	λ. Valeur en longueur d'onde.	x. Pointés micro-métriques.	λ. Valeur en longueur d'onde.	Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
tours	tours						
—0,884	627,521	—0,813	627,520	Bord.	627,54	IV	»
—0,814	533	—0,710	539	»	56	V	»
»	»	»	»	»	58	VII	»
—0,475	590	—0,440	589	»	61	V	»
—0,386	605	—0,360	603	»	62	V (*double*)	»
—0,273	624	—0,246	625	»	64	VII	»
»	»	»	»	»	67	VIII	»
»	627,670*	»	627,670*	Raie principale.	627,69	I	»
»	»	»	»	»	72	VIII	»
»	»	»	»	»	75	IX	»
+0,467	749	0,420	748	»	77	III	»
0,603	772	0,540	770	»	79	III	»
»	»	0,884	834	»	85	6	Solaire.
1,074	851	0,976	851	»	87	III	»
1,263	900	1,247	901	»	92	III	»

»	»	8,0[illegible]	631,[illegible]	»	631,[illegible]	VIII	[illegible]
»	»	8,952	631,650*	»	631,70	2	Solaire.
»	»	0,365	718	»	77	5	»
7,766	631,757	0,461	736	α'_9.	79	VI	»
»	»	0,661	774	»	82	7	Solaire.
8,208	831	0,872	813	α''_9.	86	VI	»
»	»	1,055	847	»	90	X	»
»	»	1,558	631,941	»	631,99	VIII	»
»	»	2,256	632,072	»	632,11	8	Solaire.
»	»	2,534	124	»	16	3	Solaire Fe.
»	»	3,107	231	α'_{10}.	27	VIII	»
»	»	3,174	244	»	28	9	Solaire.
»	»	3,512	307	α''_{10}.	35	VIII	»
»	»	5,182	619	»	66	5	Solaire.
»	»	5,892	752	α'_{11}.	78	IX	»
»	»	6,280	825	α''_{11}.	86	IX	»
	»	6,520	869	»	90	6	Solaire.
	»	6,932	632,946	»	632,98	5	Solaire.
	»	7,537	633,060	»	633,08	8	Solaire.
	»	7,612	074	»	09	IX	»
»	»	9,357	633,400*	»	633,42	2	Solaire Fe.
»	»	10,167	552	»	57	2	Solaire Fe.
»	»	11,267	757	»	78	4	Solaire.
»	»	11,412	633,784	»	633,80	4	Solaire.
	»	13,150	634,109	»	634,13	ij	Aq.
		[illegible]4,112	289	»	31	3	Solaire.

Raies sombres composant le groupe α (Angström).

Méthode du facteur de réduction.		Méthode d'interpolation.					
x. Pointés micro-métriques.	λ. Valeur en longueur d'onde.	Pointés micro-métriques.	Valeur en longueur d'onde.	Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
tours 6,811	tours 629,788	11,426	784	α''_4.	80	II	»
»	»	11,629	629,822	»	629,84	7	Solaire.
»	»	12,646	630,010*	»	630,03	1	Solaire Fe.
8,483	630,070	0,303	066	α'_5.	09	II	»
»	»	0,554	111	»	13	2	Solaire.
8,935	146	0,725	143	α''_5.	16	II	»
10,738	449	2,359	442	α'_6.	46	III	»
0,440	523	2,770	519	α''_6.	54	III	»
»	»	4,307	799	»	83	ij	Aq.
2,418	856	4,545	843	α'_7.	87	IV	»
»	»	4,758	882	»	91	VIII	»
2,865	630,931	4,967	630,920	α''_7.	630,95	IV	»
»	»	5,431	631,005	»	631,04	7	Solaire.
»	»	6,161	138	»	17	VIII	»
5,018	631,294	6,895	273	α'_8.	31	V	»
»	»	7,123	315	»	35	4	Solaire.
5,466	360	7,310	349	α''_8.	39	V	»

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]
»	»	8,638	631,592	»	631,64	VIII	»
»	»	8,952	631,650*	»	631,70	2	Solaire.
»	»	0,365	718	»	77	5	»
7,766	631,757	0,461	736	α'_9.	79	VI	»
»	»	0,661	774	»	82	7	Solaire.
8,208	831	0,872	813	α''_9.	86	VI	»
»	»	1,055	847	»	90	X	»
»	»	1,558	631,941	»	631,99	VIII	»
»	»	2,256	632,072	»	632,11	8	Solaire.
»	»	2,534	124	»	16	3	Solaire Fe.
[illegible]	»	3,107	231	α'_{10}.	27	VIII	»
	»	3,174	244	»	28	9	Solaire.
	»	3,512	307	α''_{10}.	35	VIII	»
	»	[illegible]	619	»	66	5	Solaire.
		[illegible]	[illegible]	α'_{11}.	78	IX	»
		[illegible]	[illegible]	α''_{11}.	86	IX	»
		[illegible]	869	»	90	6	Solaire.
		[illegible]	[illegible]	»	632,98	5	Solaire.
		[illegible]	[illegible]	»	633,08	8	Solaire.
			[illegible]	»	09	IX	»
			[illegible]	»	633,1[illegible]	2	Solaire Fe.
					[illegible]	2	Solaire Fe.
					8	4	Solaire.
					[illegible]	4	Solaire.
					[illegible]	[illegible]	Aq.
					[illegible]	3	Solaire.

…he)
…ntés
…e re-

DONNÉES NUMÉRIQUES RELATIVES AU TABLEAU N° I.

1° *Méthode du facteur de réduction.*

La première colonne représente les pointés (exprimés en tours de vis), effectués sur les diverses raies du groupe α avec le micromètre à fil. Pour abréger, on n'a pas consigné les chiffres dont l'origine est arbitraire; mais seulement les différences des pointés avec le pointé de la raie prise comme origine.

Les raies choisies successivement comme origines sont:

λ...... 627,670 628,641 630,442

Ces pointés formaient donc trois séries, ayant toujours quelques termes communs à titre de contrôle : ces termes de contrôle ont été supprimés pour ne pas encombrer le Tableau : la concordance était d'ailleurs complète.

Le seul repère employé pour le calcul de cette série est la raie $\lambda = 627,670$, déduite d'une série de mesures effectuées sur le quatrième spectre du réseau Rutherfurd installé sur le petit cercle Brunner et dont le détail sera donné plus loin.

Les pointés de la première colonne proviennent d'une série effectuée le 16 août 1884 sur le spectre du troisième ordre du réseau Rowland. Le calcul du facteur de réduction employé pour les mesures a été donné comme exemple précédemment (*voir* p. 53). On trouvera donc plus haut :

1° La détermination de la valeur angulaire du tour de vis;

2° La détermination de la constante du réseau;

3° La détermination de l'angle des axes optiques de la lunette et du collimateur;

4° La détermination du facteur de réduction R, c'est-à-dire le nombre par lequel on doit multiplier la varia-

tion dx des pointés pour obtenir la variation correspondante $d\lambda$ en longueur d'onde,

$$R = 0,16851.$$

Ce facteur peut servir, comme on l'a vu plus haut, à toute l'étendue des pointés du groupe α.

Cette série de déterminations ne comprend que les raies telluriques d'une certaine nature, ainsi qu'on l'expliquera plus loin.

Remarque. — Le calcul numérique a été poussé jusqu'à trois décimales, mais il est bien évident que le dernier chiffre est la plupart du temps illusoire, parce que la valeur angulaire du tour de vis du micromètre, déduite du pointé de certaines raies du groupe D, n'est pas connue avec l'approximation nécessaire : si les chiffres ne donnent pas la valeur absolue de λ, ils donnent au moins les distances mutuelles des raies avec la même approximation que les pointés, et c'est à ce titre qu'ils ont été conservés.

2° *Méthode d'interpolation.*

La première colonne (la troisième à partir de la gauche) donne, comme précédemment, les différences des pointés micrométriques avec le pointé de la raie servant de repère.

Ces nombres représentent le résumé de plusieurs séries très concordantes, dont la principale a été faite le 13 octobre 1882, sur le deuxième spectre du réseau Rowland.

Le micromètre à fil n'était pas le même que dans la série du 16 août 1884 : le pas de la vis était de $\frac{1}{3}$ de millimètre, tandis que celui du micromètre plus récemment adapté à l'appareil est de $\frac{1}{2}$ millimètre; il était nécessaire de donner ce détail dans le cas où l'on voudrait établir la concordance plus ou moins approchée des deux séries de pointés.

Les raies de repère ont été choisies au nombre de quatre :

λ.........	627,67	630,01	631,65	633,40
Différence.	2,34	1,64	1,75	

Les intervalles entre ces raies, relevés au micromètre à fil, ont donné

$$12^{\text{tours}},646, \quad 8,952, \quad 9,357$$

ce qui a conduit aux trois quotients

$$\frac{2,34}{12,646} = 0,18507,$$
$$\frac{1,64}{8,952} = 0,18320,$$
$$\frac{1,75}{9,357} = 0,18703.$$

Ces trois quotients devraient être, sinon égaux, du moins en progression continue : il y a donc à craindre une petite erreur d'environ $\frac{1}{100}$, soit sur les pointés, soit plutôt sur les valeurs des longueurs d'onde. Je n'ai pas cru devoir répéter ces séries eu égard à la petitesse de cette erreur ; elle correspondrait en effet à la correction positive $d\lambda = +0,02$ sur les chiffres 631,65, qui deviendrait alors 631,67 : on aurait alors, pour les trois quotients, les nombres presque identiques :

$$\frac{2,34}{12,646} = 0,18507,$$
$$\frac{1,66}{8,952} = 0,18543,$$
$$\frac{1,73}{9,357} = 0,18489.$$

Cette correction de 0,02 atteint la limite d'approximation que pouvait donner la détermination des longueurs

d'onde avec le réseau Rutherfurd et le petit cercle Brunner (donnant les 10″), dont je disposais alors; j'ai donc dû me contenter de cette série ([1]).

Depuis cette époque, le grand cercle Brunner ayant été réparé, j'ai pu y installer le réseau Rowland et faire une nouvelle série de déterminations des quatre raies de repère : les chiffres obtenus en prenant comme point de départ les longueurs d'onde de D_2 (588,90) et C (656,18) d'Angström (spectre normal, p. III et V) ont été :

627,6793, 630,0206, 631,6707, 633,4020,

qui s'accordent presque entièrement avec la série précédente corrigée ([2]) :

627,69, 630,03, 631,71, 633,42.

Il serait difficile d'aller beaucoup plus loin sans prendre des précautions minutieuses, tout à fait en dehors du cadre de ces recherches.

En conséquence, on peut donc, pour les valeurs définitives, adopter les chiffres suivants :

627,69, 630,03, 631,71, 633,42,

([1]) Elle a été exécutée le 12 octobre 1883, sur le spectre de quatrième ordre; voici les lectures du cercle (moyenne des deux verniers — 5″ l'estime) :

Image directe de la fente	90°.10′.25″
Image réfléchie sur la face striée	28.28.45
Repère n° 1	329.32.00
» n° 2	329.21.00
» n° 3	— 13.18
» n° 4	— 5.10
Raie C	327.18.45
Raie D_2	332.33.45
Image réfléchie	28.28.55

Le pointé sur la raie D_2 (λ adopté, 588,89) a permis de conclure la constante du réseau ($\log a = 3,46785$), et celui sur la raie C a fourni un contrôle; on calcule, en effet, $\lambda = 656,11$; Ångström donne 656,17.

([2]) Voici les chiffres des lectures qui résument les observations croisées faites en vue d'éliminer l'effet d'une petite variation continue avec le

en corrigeant proportionnellement les différences très petites entre ces chiffres et les résultats de la deuxième série.

Je ne crois pas qu'il soit utile de conserver plus de cinq chiffres significatifs dans les résultats définitifs : si l'on avait besoin, dans certains cas particuliers, des valeurs *différentielles* plus exactes, les pointés de la deuxième série pourront les fournir.

II. — Étude du groupe B (Fraunhofer).

La distinction, devenue si facile à l'aide des méthodes indiquées plus haut, entre les raies telluriques et les raies d'origine solaire ayant révélé une analogie complète de structure entre le groupe α et les groupes B et A, j'ai été naturellement amené à étudier ces deux autres groupes en détail.

Commençant par le groupe B, j'ai étudié d'abord les moyens de l'observer avec la plus grande dispersion possible.

Dans le spectre du premier ordre, le groupe est bien isolé sans mélange d'autres couleurs, mais la dispersion est un peu faible : elle est pourtant suffisante pour montrer assez nettement le balancement des raies métalliques situées entre le huitième et le neuvième doublet. Le

---

temps. C'était le spectre du deuxième ordre : les faisceaux diffractés étaient sensiblement normaux au réseau (18 février 1885).

Lumière directe	90°. 0'.35"
» réfléchie	1.42.57
Raie D_2	318.67.47
Repère n° 1	316. 5.15
» n° 2	315.56. 6
» n° 3	315.49.39
» n° 4	315.42.53
Raie C	314.13.54

Les résultats numériques ont été vérifiés par l'emploi de la formule (9), fondée sur la normalité approchée des faisceaux diffractés.

spectre du deuxième ordre donne une dispersion double, mais la superposition de la région bleue du spectre (λ 458 à λ 464) qu'il comporte inévitablement devient très gênante. Un verre rouge à vitrail permet d'isoler les radiations rouges et donne beaucoup de netteté aux raies ; mais l'absorbant qui réussit le mieux est une solution alcoolique de violet d'aniline : placée dans une ampoule soufflée, servant en même temps de lentille collectrice, cette solution se conserve indéfiniment; la concentration la plus convenable pour l'observation de B, en même temps que A, est celle qui absorbe le vert, le jaune et l'orangé jusqu'à C.

Si l'on veut conserver une lentille collectrice à foyer aplanétique pour observer le balancement des raies, on place la solution près de la fente dans une cuve à faces parallèles.

Le même dispositif réussit pour l'observation du spectre du troisième ordre; mais, avec le réseau dont je faisais usage, la quantité de lumière reçue était trop faible pour l'obtention de bonnes mesures.

Le Tableau suivant donne le résumé des mesures et présente les mêmes dispositions conventionnelles que le Tableau I du groupe α.

Tableau II.

Raies sombres composant le groupe B.

Méthode du facteur de réduction.		Méthode d'interpolation.		Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
x.	λ.	x.	λ.				
tours	tours						
—1,042	686,659	—1,478	686,645	»	686,62	IV	»
»	»	»	»	»	66	VII	»
—0,942	685	—1,282	682	»	65	IV	»
»	»	—1,124	711	»	68	VII	»
»	»	—1,020	730	Double.	70	II	»
—0,696	742	—0,955	742	»	71	V	»
—0,565	783	—0,775	776	»	75	V	»
—0,408	824	—0,598	809	»	78	IV	»
—0,346	840	—0,486	830	»	80	IV	»
»	»	—0,222	879	»	85	VI	»
»	»	—0,055	910	»	88	III	»
»	686,93 *	»	»	Raie principale (double).	686,90	III	»
»	»	+0,055	686,930				
+0,374	687,028	0,504	687,014	»	686,98	III	»
0,512	063	0,716	053	»	02	II	»
0.877	158	1.208	145	»	12	III	»

4,113	»	»	»	»	687,96	8	Solaire.
4,434	»	»	»	»	688,04	iij	Aq.
4,542	»	»	»	»	7	7	Solaire.
4,561	»	»	»	»	15	7	Solaire.
5,068	»	»	»	»	21	7	Solaire.
5,370	688,324	7,453	688,307	B_0.	688,28	III	»
0,760	521	0,192	499	B'_1.	47	III	»
1,143	621	1,576	599	B''_1.	57	II	»
2,001	843	2,758	818	B'_2.	79	III	»
2,363	688,937	3,286	688,916	B'_2	688,89	II	»
3,315	689,185	4,625	689,164	B'_3.	689,13	II	»
6,680	279	5,135	259	B''.	23	I	»
4,736	553	6,593	529	B'_4.	50	II	»
5,110	651	7,093	622	B''_4.	59	I	»
»	»	»	»	»	73	9	Solaire.
6,260	689,949	8,687	689,917	B'_5.	689,89	III	»
6,605	690,039	9,203	690,013	B''_5.	689,98	II	»
»	»	»	»	»	690,18	9	Solaire.
7,865	690,366	10,923	690,331	B'_6.	690,30	III	»
8,209	455	11,435	426	B''_6.	40	II	»
9,578	810	13,334	778	B'_7.	75	III	»
9,921	690,899	13,827	870	B''_7.	84	II	»
11,380	691,278	15,856	691,245	B'_8.	691,22	IV	»
0,341	367	0,497	337	B''_8.	31	III	»

Raies sombres composant le groupe B.

Méthode du facteur de réduction.		Méthode d'interpolation.		Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
x.	λ.	x.	λ.				
tours	tours						
»	»	0,747	384	»	35	4	Solaire.
»	»	»	»	»	44	VIII	(Double?).
»	»	1,905	599	»	57	5	Solaire.
»	»	»	»	»	65	VIII	»
1,910	774	2,660	739	B'_9.	71	V	»
2,255	691,863	3,125	826	B''_9.	80	IV	»
3,942	692,301	5,448	692,257	B'_{10}.	692,23	IV	»
4,280	389	5,924	346	B''_{10}.	32	IV	»
»	»	6,077	692,374	»	692,34	iij	Aq.
»	»	6,515	456	»	43	8	Solaire.
»	»	7,241	591	»	56	8	Solaire.
»	»	7,301	602	»	57	iij	Aq.
6,025	692,842	8,373	801	B'_{11}.	77	VI	»
»	»	8,570	838	»	81	vj	Aq.
»	»	8,691	860	»	83	ij	Aq.
6,380	692,934	8,822	884	B''_{11}.	85	VI	»
»	»	8,985	915	»	89	iij	Aq.

»	»	— 6,281	507	»	48	IV	Aq.
»	»	— 5,284	692	»	66	III	»
»	»	— 4,984	747	»	72	V	»
»	»	— 4,236	887	»	86	VI	»
»	»	— 3,961	938	»	91	IV	»
»	»	— 3,851	693,958	B'_{13}.	693,93	VIII	»
»	»	— 3,483	694,027	B''_{13}.	694,00	VIII	»
»	»	— 3,371	048	»	02	VI	»
»	»	— 2,902	694,135	»	694,11	VII	»
»	»	— 2,752	163	»	13	7	Solaire?
»	»	— 2,003	302	»	27	IV	»
»	»	— 1,256	441	»	41	5	Solaire.
»	»	— 0,496	582	»	55	VIII	»
»	»	»	694,674	»	64	II	»
»	»	+ 0,824	827	»	694,80	IV	»
»	»	1,738	694,997	»	694,97	iij	Aq.
»	»	2,029	695,051	»	02	6	Solaire.
»	»	3,250	278	»	25	6	Solaire.
»	»	3,389	304	»	27	iij	Aq.
»	»	4,817	569	»	54	I	»
»	»	6,450	695,873	»	695,84	III	»
»	»	7,412	696,051	»	696,02	IV	»
»	»	9,192	382	»	35	7	Solaire.

DONNÉES NUMÉRIQUES RELATIVES AU TABLEAU N° II.

I. — *Méthode du facteur de réduction.*

La première colonne représente, comme dans le Tableau n° I, les différences des pointés micrométriques avec ceux des raies prises comme origines successivement; elles proviennent d'une série effectuée le 16 août 1884 sur le spectre du second ordre du réseau Rowland. Le seul repère employé pour le calcul de cette série est la raie $\lambda = 686,930$, déduite d'une série de mesures effectuées sur le quatrième spectre du réseau Rutherfurd, installé sur le petit cercle Brunner, et dont le détail sera donné plus loin.

Le calcul du facteur de réduction se déduit des données suivantes :

Le réseau amené sous l'incidence normale était dans une position telle que le fil vertical du réticule coïncidait avec son image pour le point $x_0 = 8^t,600$.

Dans cette même position du réseau, la raie $\lambda = 600,20$ du deuxième spectre correspondait à $x = 6,242$.

On en conclut, par la formule

$$d\lambda = \frac{aq}{2}\,dx, \tag{10}$$

la correction $d\lambda$ à faire subir à $\lambda = 600,20$ pour obtenir λ_0 la longueur d'onde de la raie idéale sous le fil, au point x_0, on trouve $\lambda_0 = 599,73$; d'où l'on conclut, par la formule (3), l'angle φ_0 des axes du collimateur et de la lunette (*voir* p. 44).

On trouve

$$\varphi_0 = 42^\circ 59' 14''.$$

Le repère adopté étant la raie $\lambda_1 = 686,93$, dont le pointé était $x_1 = 2^t,198$, on en conclut

$$\varphi_1 = \varphi_0 - (q'')(x_1 - x_0) = 43^\circ 5' 10'';$$

substituant dans la formule (4)

$$\sin\left(\frac{\varphi_1}{2} + \cos\delta_1\right) = \frac{m_1\lambda_1}{2a\cos\frac{\varphi_1}{2}};$$

on en déduit $\delta_1 = 3^\circ 16' 50''$, et, par suite, le facteur de réduction (7)

$$R = \frac{aq}{m_1}\cos\delta_1 = 0{,}25960,$$

facteur qu'on a appliqué à toute la série, grâce à ce que l'angle δ_1 est très petit.

II. — *Méthode d'interpolation.*

Elle est appliquée au résumé d'un groupe de séries effectuées, pour la plupart, le 14 octobre 1883 (avec intercalations de pointés sur des raies secondaires obtenues à diverses époques).

Les repères ont été choisis au nombre de quatre (¹); ils sont déduits d'une série de déterminations faites le 13 février 1885 avec le réseau Rowland, installé sur le grand cercle Brunner.

Ces repères correspondent à des raies du groupe B; en voici les valeurs :

$$686{,}8980, \quad 688{,}2842, \quad 691{,}2226, \quad 694{,}6515.$$

(¹) Le calcul avait d'abord été fait, à l'aide de trois repères, avec le réseau Rutherfurd et le petit cercle Brunner; ayant eu quelques doutes sur leur exactitude, j'ai refait la série de déterminations dont il est question ci-dessus; les trois repères étaient

$$\lambda = 686{,}93, \quad 690{,}80, \quad 694{,}65.$$

Le premier et le troisième sont les mêmes que ci-dessus.
Le second est le milieu du doublet n° 7.
La série faite avec le réseau Rowland et le grand cercle Brunner a

Le premier correspond à une raie tellurique intense que la lunette du cercle Brunner ($0^m,45$ de distance focale) montrait simple, mais que la lunette de $1^m,40$ du spectroscope dédouble aisément.

Le second est la raie tellurique isolée qui précède la série des doublets.

Le troisième est la première raie du huitième doublet.

Le quatrième est une raie tellurique intense vers la fin du groupe.

Les moyennes des lectures des observations croisées qui ont conduit à ces chiffres sont les suivantes (deuxième spectre) :

	° ′ ″
Faisceau direct.............	90. 0.48
» réfléchi...........	14. 0.57
Raie D_2..................	328.49.24
» C..................	324.25.39
Repère n° 1..............	322.25.36
» n° 2...............	322.20.11
» n° 3...............	322. 8.42
» n° 4...............	321.55.18

---

donné pour les mêmes repères (en interpolant le second repère d'après le tableau II, ce qui se fait sans erreur appréciable)

686,90, 690,80, 694,65.

Voici les lectures qui ont fourni les trois repères (observations du 13 octobre 1883) :

Faisceau direct..........................	90°.15′.15″
» réfléchi.........................	50.21.30
Raie C..................................	342.57.35
Repère n° 1.............................	340.33.35
» n° 2.............................	340.15.20
» n° 3.............................	339.57.20
Faisceau réfléchi........................	50.21.53
» direct..........................	90.15.30

La constante du réseau a été déterminée à l'aide de la raie C (adopté : $\lambda = 656,17$). L'adoption de 656,21 comme valeur de λC ajouterait 0,04 environ aux valeurs calculées.

La constante du réseau adoptée est la moyenne des deux constantes déduites de l'observation de D_2 ($\lambda = 588,900$) et de C (656,180).

Comme les faisceaux diffractés étaient sensiblement normaux au réseau, les résultats numériques ont été vérifiés par l'emploi de la formule (9).

Dans les trois intervalles en lesquels se trouve ainsi partagé le groupe B, on calcule les variations de longueur d'onde par les trois facteurs

$$\frac{1,3865}{7,453}=0,18603,\quad \frac{2,9387}{15,856}=0,185337,\quad \frac{3,4288}{18,451}=0,185832.$$

Leur marche progressive n'est pas très régulière, mais la différence est de l'ordre des erreurs commises dans les deux espèces de déterminations qui figurent dans ces formules.

C'est cette dernière série qui a été adoptée pour le calcul des valeurs adoptées.

Les raies de la bande B ont été gravées sur la Planche d'après les chiffres déduits de la première série figurant dans la colonne *méthode d'interpolation;* ces chiffres n'ont pas été corrigés pour conserver la concordance avec la Planche dont la gravure était terminée lorsque la revison des calculs a été opérée.

Malgré la concordance de toutes ces séries, j'ai cherché des vérifications de diverse nature : on verra à la fin du Mémoire quelques observations destinées à estimer l'erreur probable relative des chiffres adoptés (*voir* p. 98).

Étude du groupe A (Fraunhofer).

Le groupe A est à peu près invisible, même dans le premier spectre, si l'on n'emploie aucun absorbant; le verre bleu violet, seul ou doublé d'un verre rouge, permet de l'apercevoir; une solution aqueuse de permanganate de potasse, mais surtout la solution alcoolique du violet

d'aniline, déjà citée pour l'observation du groupe B, donnent au groupe A une netteté particulière.

Le spectre du second ordre est trop peu intense pour qu'on puisse l'utiliser aux mesures. La solution d'aniline présente un avantage sur les absorbants précités : avec la concentration indiquée plus haut, elle laisse subsister une légère teinte bleue sur les raies sombres, qui n'ôte rien à la netteté des raies et facilite beaucoup leur pointé.

En réglant convenablement cette concentration et, au besoin, en ajoutant un verre bleu-cobalt clair devant l'oculaire, on parvient à saisir dans le groupe A des détails assez délicats.

Il est nécessaire, évidemment, d'ouvrir la fente du collimateur un peu plus que pour le groupe B ; mais on peut la conserver assez fine pour séparer encore dans le groupe B les trois raies qui s'ajoutent aux deux raies du onzième doublet.

Dans un champ aussi sombre, on n'a aucun intérêt à conserver un fort grossissement : aussi est-il utile de remplacer, pour l'observation de A, l'oculaire employé pour B ou α par un oculaire moitié moins fort; on regagne par l'éclat ce qu'on perd par la diminution de grossissement, et, en définitive, il y a bénéfice au point de vue de la visibilité et, par conséquent, de la précision des mesures.

L'observation de A doit être faite lorsque le Soleil est assez élevé sur l'horizon ; autrement, le milieu du premier groupe est tellement empâté qu'on ne peut plus y distinguer les raies qui le composent; même aux grandes hauteurs, les raies sont tellement larges (sauf les raies d'origine solaire, rares et difficiles à voir) que les pointés laissent à désirer sous le rapport de la précision.

TABLEAU III.

Raies sombres composant le groupe A.

Méthode du facteur de réduction.				Méthode d'interpolation.		Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
x.	λ.		λ.	λ.	λ.				
tours		tours							
—5,297	759,293	»	»	759,298	»	Raie du bord extérieur.	759,30	V	»
»	»	»	»	»	»	»	37	VII	»
—5,027	432	»	»	437	»	»	44	V	»
»	»	»	»	»	»	Estompement intérieur.	50	VII	»
							56	IV	»
—4,795	551	»	»	556	»	»			
—4,567	669	»	»	673	»	»	67	V	»
—4,300	806	»	»	810	»	Double.	81	III	»
—4,050	935	»	»	939	»	»	94	V	»
—3,990	759,966	»	»	759,970	»	»	759,97	V	»
—3,756	760,087	»	»	760,090	»	»	760,09	IV	»
—3,645	143	»	»	147	»	»	15	IV	»
—3,382	279	»	»	282	»	»	28	III	»
—3,226	359	»	»	362	»	»	36	III	»
—3,007	472	»	»	475	»	»	48	III	»

Raies sombres composant le groupe A.

Méthode du facteur de réduction.				Méthode d'interpolation.		Dénomination des raies.	λ. Valeurs adoptées.	Ordre de grandeur des raies.	Nature des raies.
x.	λ.		λ.	λ.	λ.				
tours		tours							
—2,760	599	»	»	602	»	»	60	III	»
—2,544	710	»	»	713	»	»	71	III	»
—2,271	851	»	»	853	»	»	85	IV	»
—2,040	760,970	»	»	760,972	»	»	760,97	IV	»
—1,744	761,122	»	»	761,124	»	»	761,12	IV	»
—1,505	245	»	»	247	»	»	25	V	»
—1,175	415	»	»	416	»	»	42	IV	»
—0,935	761,539	»	»	540	»	»	54	V	»
»	762,020*	»	762,020*	762,020*	762,020*	Isolés A_0.	762,02	II	»
+0,419	762,236	0,420	236	238	238	{ A'_1.	24	I	»
0,675	368	0,689	375	371	357	{ A''_1.	36	I	»
1,145	610	1,161	618	615	622	{ A'_2.	62	I	»
1,414	762,748	1,406	762,744	762,755	762,749	{ A''_2.	762,75	I	»
1,910	763,003	1,958	763,038	763,013	763,036	{ A'_3.	763,04	I	»
2,190	148	2,190	148	159	156	{ A''_3.	16	I	»
2,757	450	2,779	451	453	472	{ A'_4.	47	I	»
2,969	549	3,002	567	564	577	{ A''_4.	58	I	»

0,343	[illegible]	6,667	453	484	478	A′₈.	47	III	»
»	»	»	»	»	»	»	75	5	Solaire?
1,022	852	7,483	874	765,889	765,902	A′₉.	765,89	IV	»
1,278	765,984	7,701	765,986	766,022	766,015	A″₉.	766,00	IV	»
2,112	766,413	8,565	766,431	456	463	A′₁₀.	45	IV	»
»	»	»	»	766,517*	766,517*	»	»	»	»
2,347	535	8,773	538	766,578	766,571	A′₁₀.	56	IV	»
3,220	766,984	9,660	766,995	767,032	767,031	A′₁₁.	02	V	»
3,464	767,110	9,899	767,118	159	155	A″₁₁.	15	V	»
4,388	586	10,848	607	639	647	A′₁₂.	64	V	»
4,654	767,723	11,074	767,723	767,778	765	A″₁₂.	76	V	»
5,137	767,971	»	»	768,029	»	»	768,01	»	»
5,612	768,216	»	»	276	»	A′₁₃.	26	VI	»
5,840	333	»	»	394	»	A″₁₃.	38	VI	»
6,854	768,856	»	»	921	»	A′₁₄.	91	VI	»
7,137	769,001	»	»	068	»	A″₁₄.	05	VII	»
7,395	134	»	»	203	»	»	18	»	Solaire?
8,848	769,883	»	»	958	»	»	768,93	»	Solaire?

DONNÉES NUMÉRIQUES RELATIVES AU TABLEAU N° III.

1° *Méthode du facteur de réduction.*

La première colonne représente, comme dans les Tableaux précédents, les différences des pointés micrométriques avec ceux des raies prises comme origines successives : elles proviennent de deux séries, raccordées par des pointés communs, effectuées les 16 et 17 août 1884 sur le spectre du premier ordre du réseau Rowland.

Comme il se trouvait en double une série indépendante de relevés des doublets de 1 à 12, celle-ci a été réduite à part pour servir de contrôle dans cette partie importante du spectre.

Le seul repère employé pour la réduction de ces séries est la raie isolée $\lambda = 762,020$, provenant d'une détermination effectuée le 11 mars 1885 avec le réseau Rowland installé sur le grand cercle Brunner : on trouvera plus loin les données numériques relatives à cette détermination.

Le facteur de réduction a été calculé comme il suit. Le réseau amené sous l'incidence normale était dans une position telle, que le fil vertical du réticule coïncidait avec son image pour le pointé $x_0 = 7^{\text{tours}},450$. Dans cette même position du réseau, la raie $\lambda = 600,20$ du deuxième spectre correspondait à $x = 7,015$. On en conclut par la formule (10) que la raie idéale en coïncidence avec le fil aurait pour longueur d'onde $\lambda_0 = 600,313$: d'où l'on tire, par (3), $\varphi_0 = 43°2'30''$.

La raie de repère adoptée étant de $\lambda_1 = 762,020$ correspondait au pointé $x_1 = 5,500$ dans la première série de mesures (spectre de premier ordre) ; on en déduit

$$\varphi_1 = \varphi_0 - (q'')(x_1 - x_0) = 43°5'0'';$$

substituant dans la formule (4), où l'on fait $m = 1$, on

calcule $\delta_1 = -8^\circ 4' 34''$, et par suite le facteur de réduction (7), qui se réduit, pour $m = 1$, à

$$R = aq \cos \delta_1 = 0,51488 :$$

c'est ce facteur qui a été employé à réduire les pointés depuis le bord le moins réfrangible de A jusqu'au huitième doublet.

J'ai voulu, eu égard à la grandeur de la déviation δ_1, voir si le facteur de réduction changeait d'une manière notable dans toute l'étendue du champ, et, à cet effet, j'ai calculé ce facteur par la marche de proche en proche, en prenant comme point de départ la longueur d'onde calculée de la seconde raie du huitième doublet $\lambda_1 = 765,440$, qui correspondait dans la série complémentaire à $x_1 = 6,790$: on en conclut $\varphi_1 = 43^\circ 3' 10''$, $\delta_1 = 7^\circ 59' 57''$ et finalement

$$R' = 0,51498,$$

qui, on le voit, ne diffère que de $\frac{1}{5000}$ de la valeur précédente.

Au point de vue numérique, l'emploi de ce facteur, au lieu du précédent, pour le calcul de la seconde partie du spectre est indifférent ; car la différence des résultats n'altère au plus que d'une unité la troisième décimale de λ, c'est-à-dire d'une quantité bien inférieure à l'approximation des mesures.

Il était bon toutefois de vérifier, dans le cas le plus défavorable, la constance du facteur de réduction.

2° *Méthode d'interpolation.*

Elle a été appliquée aux mêmes pointés que la méthode précédente ; aussi a-t-on jugé inutile de reproduire la colonne des différences x : j'aurais pu, comme pour les deux autres groupes, utiliser des séries faites en octobre 1883 ; mais ces séries étaient incomplètes, à cause de l'em-

pâtement du groupe A ; de plus, elles étaient relevées avec une moindre approximation, parce que le champ de vision obtenu par un verre rouge et un verre violet était extrêmement sombre : je n'avais pas encore trouvé la solution d'aniline. Elles m'ont servi à construire graphiquement une carte provisoire du groupe A, qui s'accorde d'une manière satisfaisante avec celle qu'on déduit du Tableau III, mais elles ne pourraient en rien servir à la corriger : je ne crois pas utile d'en donner le détail.

Les repères choisis sont au nombre de trois :

$$\lambda = 759,2982, \quad 762,0200 \quad 766,5170.$$

Le premier est le bord le moins réfrangible du groupe A.

Le deuxième est la raie isolée.

Le troisième est le milieu du dixième doublet.

Ces repères proviennent d'une détermination effectuée le 11 mars 1885 avec le réseau Rowland, installé sur le grand cercle Brunner. Le spectre observé était celui du premier ordre.

L'incidence a été choisie par la condition de donner au spectre le plus grand éclat possible.

Voici les lectures du cercle :

	Observations croisées.	
	11 mars 1885.	24 février 1885.
	° ′ ″	° ′ ″
Faisceau direct.............	90. 1.25	90. 0.47
» réfléchi...........	40.45.32	335.40.48
Raie C..................	7.48.11	312.35.15
A (bord le moins réfrangible).	3.54.26	309.11.48
Raie isolée................	3.48.23	309. 6.35
Milieu du dixième doublet....	3.38.24	308.57.41

Je donne en même temps une série faite le 24 février, par un soleil brumeux, dans laquelle les pointés étaient très pénibles, et que je considère comme moins bonne que

la précédente ; elle a conduit aux trois valeurs ([1]), en adoptant C = 656,210,

759,2845, 761,9382, 766,4652.

La concordance des déterminations est moins bonne que pour les groupes α et B ; mais le groupe A est si difficile à observer qu'il faut encore s'estimer heureux de l'approximation obtenue ; les observations prouvent, en effet, plusieurs causes d'infériorité : d'abord, l'emploi du spectre de premier ordre, au lieu du spectre de second ordre, qui double l'erreur moyenne ; ensuite les mauvaises conditions physiologiques de l'observation, à savoir l'assombrissement du champ et le défaut de sensibilité de l'œil arrivé à la limite de la région des radiations perceptibles.

([1]) Je dois mentionner aussi, pour ne rien omettre, deux déterminations faites le 18 octobre 1883 avec le réseau Rutherfurd (spectre du premier ordre) installé sur le petit cercle Brunner.

Les trois repères étaient les mêmes que ci-dessus, sauf que je me suis efforcé de pointer sur la première raie du dixième doublet, au lieu de me contenter du milieu des deux raies, plus facile à viser.

Première série.....	759,30	761,80	766,54
Deuxième série....	759,30	761,96	766,38

Les lectures du cercle (observations non croisées) étaient :

	Première série.	Deuxième série.
Faisceau direct	90°.15'.15"	90°.15'.18"
» réfléchi	27.15.14	27.17.43
A, bord le moins répandu	5.12.00	5.14.10
Raie isolée	5. 8.20	5.10.15
Première raie du dixième doublet....	5. 1.30	5. 3.50
Faisceau réfléchi	27.14.55	27.17.43
» direct	90.15.18	90.15.20

On a adopté, pour la constante du réseau, celle déterminée le 13 octobre dans l'étude de B (*voir* plus haut) et calculée d'après la valeur de C ($\lambda = 656,21$, adopté, au lieu de 656,17, qui est plus exacte ; la différence est insignifiante eu égard à l'approximation des pointés).

QUATRIÈME PARTIE.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

CONSTRUCTION DE LA PLANCHE RÉSUMANT LES RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

La Planche a été construite d'après les nombres consignés aux Tableaux I, II et III (valeurs adoptées) : la graduation est celle des longueurs d'onde exprimées en millionièmes de millimètre; mais l'échelle est différente pour chacun des trois groupes. Elle a été choisie par la condition de donner sensiblement les mêmes dimensions à la série des doublets; or les différences de longueur d'onde entre la raie isolée et la seconde raie du dixième doublet sont respectivement égales aux nombres suivants dans

$$\begin{array}{lrl} \alpha \text{ à} & 3,67 = & 8 \times 0,459 \\ \text{B} & 4,04 = & 9 \times 0,449 \\ \text{A} & 4,54 = & 10 \times 0,454 \end{array}$$

Donc, en prenant l'unité de longueur dans les rapports 10:9:8, on réduira cet intervalle à être le même dans les trois groupes. J'ai adopté les chiffres de 40^{mm}, 36^{mm} et 32^{mm} comme longueur représentative du millionième de millimètre [1].

La raie isolée de chaque groupe étant alignée suivant la même verticale du dessin, les analogies de structure deviennent alors évidentes.

L'examen de cette Planche permet, lorsqu'on fait abstraction par la pensée des raies d'origine solaire, de constater la concordance presque complète des séries de dou-

---

(1) Dans le *Spectre normal* d'Angström, la longueur correspondante est 10^{mm}.

blets de même ordre dans les trois groupes : la seule différence est l'extension de leur nombre; on en observe environ quinze dans A, treize dans B [1] et onze dans α; au delà l'incertitude devient assez grande, soit par la faiblesse des raies, soit par le mélange avec des raies étrangères.

La correspondance si complète à droite de la raie isolée s'efface de plus en plus à mesure qu'on s'écarte de cette raie vers la gauche; on reconnaît d'abord un doublet isolé en correspondance presque complète dans les trois groupes : dans B, on en voit deux semblables; dans A, trois; au delà, on rencontre un groupe de trois raies équidistantes qui se retrouve dans les trois bandes; en poursuivant, on aperçoit trois doublets dont les composantes vont en se resserrant presque jusqu'à zéro, et que les trois bandes montrent nettement. Enfin la terminaison du côté le moins réfrangible est très semblable, sans pourtant être identique.

Lorsqu'on analyse le groupement de ces raies, on est amené à les ranger en séries superposées, reconnaissables par la loi de leur espacement ou par celle de leur intensité; n'étant pas parvenu jusqu'ici à découvrir quelque loi utilisable pour permettre une classification méthodique de ces raies, je me borne ici à signaler l'existence de ces groupements.

---

(1) L'intensité du dixième doublet de B présente une anomalie singulière lorsque le Soleil est très élevé sur l'horizon : elle rompt la décroissance continue qu'on observe dans la série des doublets, depuis le troisième ou le quatrième; ce doublet paraît alors plus intense que le huitième. A mesure que le Soleil s'abaisse, l'anomalie s'efface, et, lorsque le Soleil est à l'horizon et que toutes les raies de B sont devenues larges et intenses, elle disparaît. J'attribue cette anomalie à la coïncidence avec deux raies métalliques : la méthode du balancement appliquée à ce groupe rend cette explication probable, car j'ai cru voir que, quand l'anomalie existe, le dixième doublet n'est pas absolument fixe.

DISTINCTION DE TROIS ESPÈCES DE RAIES DANS LES BANDES A, B, α.

Les méthodes exposées dans la première Partie de ce Mémoire permettent de distinguer avec une grande facilité les raies d'origine solaire des raies d'absorption attribuables à l'atmosphère terrestre. Il n'est pas utile de revenir sur ce sujet après l'exposition détaillée qui a été faite de ces méthodes : sur la Planche qui résume le présent Mémoire, les raies d'origine solaire ou présumées telles ont été prolongées vers le bas de chaque spectre. Outre ces raies, il est utile d'indiquer sommairement comment on peut distinguer encore deux espèces de raies parmi celles qu'on doit attribuer à l'atmosphère terrestre.

Les observations d'Angström (*voir* plus haut, p. 8) ont montré que les bandes A, B, α sont dues à l'absorption produite par l'atmosphère sèche.

Or il existe, parmi les raies constituant ces groupes, des raies qui ne sont pas d'origine solaire et qui ne font pas partie de cette structure régulière commune à A, B et α. Parmi ces raies, les unes ont toujours les mêmes rapports d'intensité avec les groupes réguliers; d'autres, et ce sont généralement les plus faibles pour les hauteurs moyennes du Soleil, présentent des intensités variables suivant les conditions météorologiques. Lorsqu'on les suit méthodiquement pendant tout le cours d'une année, on reconnaît qu'elles s'effacent pendant les froids secs de l'hiver et qu'elles s'accentuent par les temps chauds et humides; en suivant les observations pendant les années 1882, 1884, 1885, j'ai pu en démêler quelques-unes, et je suis porté à les attribuer à la vapeur aqueuse.

Elles sont distinguées, sur la Planche finale, par un prolongement terminé par un petit point.

Il est difficile de les représenter graphiquement avec l'intensité qui leur conviendrait, parce que cette intensité

est extrêmement variable, soit avec l'état hygrométrique de l'air, soit avec la hauteur du Soleil : je me suis donc borné à représenter leur position sans trop chercher à figurer leur intensité relative.

La difficulté de représenter leur intensité est encore accrue par la singularité qu'elle présente, singularité qui pourrait conduire à une condition caractéristique. Lorsqu'on observe une de ces raies attribuées à la vapeur d'eau, et qu'on la suit à mesure que le Soleil s'abaisse vers l'horizon, on reconnaît qu'à partir d'un certain instant elle croît en intensité avec une rapidité extrême; ainsi, la plupart de ces raies, presque invisibles aux grandes hauteurs solaires, atteignent et finissent par surpasser les raies voisines du groupe α ou B, dont l'assombrissement croît régulièrement dans les mêmes circonstances.

On en conclut que, pour ces raies, la loi qui lie l'absorption à l'épaisseur d'atmosphère traversée est très différente de celle qui régit les groupes α, B et A; des mesures photométriques convenables permettraient donc de caractériser ces raies; mais c'est un point qui réclamerait une analyse approfondie et sur lequel je me propose de revenir à l'occasion ([1]).

RELATIONS NUMÉRIQUES ENTRE CES TROIS GROUPES A, B, α.

Les remarques exposées précédemment (p. 86) montrent que les analogies si complètes existant dans les trois groupes, du côté le moins réfrangible, vont en s'altérant du côté opposé. Un tracé graphique permet de préciser cette ressemblance, limite des trois bandes.

Traçons sur l'axe des x une série de points représentant la position des raies du groupe A définies par les Tableaux

---

([1]) Voir mon Mémoire *Sur les raies telluriques voisines de* D (*Journal de l'École Polytechnique*, LIIIe Cahier, p. 201).

précédents, et élevons, par les points de division, une série de lignes parallèles à l'axe des y.

Faisons l'analogue sur l'axe des y, en portant la position des raies du groupe B ou du groupe α, et menons par les points de division des parallèles à l'axe des x.

Joignons les points d'intersection des lignes représentant les raies *analogues*. Il n'y a aucune incertitude pour la série des doublets et de la raie isolée. On reconnaît alors que tous ces points sont sensiblement en ligne droite.

En suivant progressivement, par continuité, la série des points d'intersection, la ligne perd sa simplicité de forme, tout en paraissant s'infléchir vers le point représentatif du bord extrême des deux bandes; mais la difficulté d'établir une corrélation entre les raies montre qu'au bord le plus réfrangible on a affaire à une relation d'un ordre très complexe, mais qui, du côté le moins réfrangible, tend vers l'exacte proportionnalité.

Cette comparaison graphique montre que, si l'on se propose de rechercher quelque relation simple entre les trois bandes, c'est dans la série des doublets qu'on a chance de la rencontrer.

Il existe, en effet, une relation très simple, qu'on doit considérer évidemment comme une loi limite et qu'on peut énoncer ainsi :

La loi de répartition des doublets est sensiblement la même dans les trois bandes.

Cet énoncé indique quelque chose de plus que ce qui montrait la ligne droite de la construction graphique précédente; il fait savoir que le coefficient angulaire de cette droite est sensiblement le même dans les comparaisons des trois bandes deux à deux.

Analytiquement, on l'écrira

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda'}{\lambda'} = \frac{\Delta\lambda''}{\lambda''},$$

en désignant par $\Delta\lambda, \Delta\lambda', \Delta\lambda''$ les distances respectives d'une même raie à la raie isolée et λ, λ', λ'' la longueur d'onde moyenne de l'intervalle.

Pour vérifier numériquement cette loi, on prendra dans les Tableaux précédents les longueurs d'onde de la raie isolée et de la seconde du dixième doublet; cet intervalle est le plus grand qu'on puisse former avec exactitude dans les trois bandes.

Bandes.	Raie isolée.	Seconde raie du dixième doublet.	$\Delta\lambda$.	λ moyen.	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$.
α.....	628,66	632,33	3,67	630,50	0,00582
B.....	688,31	692,35	4,04	690,33	0,00585
A.....	762,02	766,56	4,54	764,29	0,00594

Le rapport $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ est sensiblement constant, ce qui est la vérification de la loi énoncée.

Toutefois, on voit une légère variation dans ce quotient, indiquant un accroissement lorsqu'on s'avance de α à A ; c'est qu'en effet la valeur de ce quotient paraît ne devoir être rigoureusement la même dans les trois bandes que pour les doublets les plus éloignés.

On pourrait se rendre compte de la marche de ce quotient vers une limite fixe en prenant un intervalle plus petit dont l'origine serait un doublet d'ordre de plus en plus élevé ; mais les erreurs accidentelles risqueraient de masquer cette progression ; il vaut donc mieux, pour constater *le sens* de la variation de ce quotient avec l'ordre de réfrangibilité des trois bandes, prendre le cas extrême, c'est-à-dire un intervalle aussi éloigné que possible des conditions où la loi limite indiquée peut s'appliquer. A cet effet, nous prendrons comme intervalle correspondant la distance entre le bord le plus réfrangible et la raie isolée.

Bandes.	Bord extrême.	Raie isolée.	Δλ.	λ moyen.	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$.
α.....	627,54	628,66	1,12	628,10	0,00178
B.....	686,65	688,31	1,66	687,48	0,00241
A.....	759,30	762,02	2,72	760,66	0,00357

Le quotient grandit rapidement de α en A, conformément aux prévisions.

Si l'on craignait que la correspondance des raies dans les trois groupes fût mal établie, on pourrait, sans aller jusqu'au bord extrême des bandes, prendre comme intervalle Δλ la distance de la raie isolée à la dernière du groupe préliminaire, c'est-à-dire l'intervalle qui existe entre les deux parties principales de chaque bande : on trouverait

Bandes.	Raie finale du premier groupe.	Raie isolée.	Δλ.	λ moyen.	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$.
α....	628,34	628,66	0,32	628,50	0,000509
B....	687,92	688,31	0,39	688,12	0,000567
A....	761,54	762,02	0,48	761,78	0,000630

La variation du quotient est moindre, mais toujours dans le même sens.

La conclusion de ces comparaisons est que le quotient $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ tend vers la même limite dans les trois bandes α, B, A, à mesure que l'on considère des régions homologues de plus en plus éloignées du bord réfrangible : la limite est déjà presque atteinte dans la série des doublets.

RELATION APPROCHÉE ENTRE LA LONGUEUR D'ONDE MOYENNE DES TROIS BANDES α, B, A.

On est naturellement conduit à rechercher si les positions de ces bandes dans le spectre ne sont pas liées elles-mêmes par une relation simple.

Quelques essais numériques montrent immédiatement

que les inverses des longueurs d'onde des raies homologues sont sensiblement en progression géométrique ; voici le calcul pour trois raies : le bord réfrangible, la raie isolée et la seconde raie du dixième doublet :

Bords réfrangibles.

λ.	$\frac{1}{\lambda}$.	Différences.
627,54	0,0015935	
		1372
686,65	0,0014563	
		1363
759,30	0,0013170	

Raies isolées.

λ.	$\frac{1}{\lambda}$.	Différences.
628,66	0,0015907	
		1379
688,31	0,0014528	
		1405
762,02	0,0013123	

Raies.

λ.	$\frac{1}{\lambda}$.	Différences.
632,33	0,0015814	
		1370
692,35	0,0014444	
		1401
766,56	0,0013045	

La progression arithmétique entre les inverses de longueur d'onde est, comme on le voit, assez approchée, mais n'est rigoureuse pour aucune des trois raies choisies ; elle pourrait peut-être l'être pour l'une des premières raies fortes correspondantes des trois groupes ; nous ne nous arrêterons pas à la définir, car ce serait probablement une coïncidence fortuite.

L'existence de cette progression approchée conduit à quelques conséquences hypothétiques qui seront discutées à la fin du Mémoire (*voir* l'Appendice I).

APPENDICE I.

EXISTENCE POSSIBLE D'AUTRES BANDES APPARTENANT A LA MÊME FAMILLE : POSITION PROBABLE DE CES BANDES.

L'analogie de structure dans les parties semblables des trois bandes α, B, A et la continuité dans la loi de variation de cette structure dans les parties dissemblables conduit naturellement à penser que ces trois bandes font partie d'une série que la complication des raies du spectre solaire ou la limite de visibilité optique des radiations rend difficilement observable. Si l'on suit l'ordre historique de la découverte des trois termes de cette série, on reconnaîtra, en effet, que la détermination de chaque nouveau terme a exigé une plus grande somme d'efforts que celle du précédent. Le premier terme découvert est B, dont la structure est visible dès que le spectroscope offre une dispersion notable; le second terme, découvert dans A par Langley, a nécessité l'emploi d'un réseau très dispersif de Rutherfurd et des précautions très grandes pour faire l'observation dans une région aussi peu intense que l'est l'extrême rouge.

Le troisième terme reconnu dans la bande α présentait des difficultés d'un autre ordre, à savoir la faiblesse des raies atmosphériques et leur mélange avec des raies solaires d'intensité diverse.

Il est donc naturel de rechercher s'il n'existe pas d'autres termes de cette série, soit du côté de l'infra-rouge, soit du côté plus réfrangible du spectre solaire.

Bien que je n'aie pas encore réussi à mettre complètement en évidence un de ces nouveaux termes, je dirai quelques mots des indications que peuvent fournir les résultats précédents pour aider à découvrir ces termes encore inconnus.

1° *Position calculée.* — On peut, par extrapolation, calculer la position de ces bandes, non pas qu'on puisse compter sur une précision bien grande, ni même sur une exactitude en rapport avec l'approximation des lois numériques sur lesquelles le calcul est fondé, mais ce calcul suffit pour indiquer la région du spectre où l'examen devra porter.

Comme les données numériques relatives aux trois bandes montrent que les inverses des longueurs d'onde des raies homologues sont sensiblement en progression arithmétique, il est naturel d'adopter cette loi pour effectuer l'extrapolation.

Appliquée à la différence sensiblement constante des valeurs de $\frac{1}{\lambda}$ correspondant au bord le plus réfrangible, on obtient la série suivante :

	$\frac{1}{\lambda}$.		λ.	
α''	0,0018671		535,59	calculé.
		1368		
α'	0,0017303		577,93	»
		1368		
$+\alpha$	0,0015935		627,59	observé.
		1372		
$+$ B	0,0014563		689,65	observé.
		1363		
$+$ A	0,0013170		759,30	observé.
		1368		
A′	0,0011802		847,31	calculé.
		1368		
A″	0,0010434		958,40	»

On a adopté la différence moyenne 1368 et calculé les deux termes hypothétiques α', α'' du côté du vert, et A′, A″ du côté de l'infra-rouge.

2° *Intensité.* — Si l'on admet que la même continuité doit exister dans les intensités des bandes, l'ordre décroissant étant celui-ci, A, B, α, on est conduit à supposer que α' et surtout α'' devront être très faibles : au contraire, A′ et A″ encore plus intenses que A.

3° *Largeur de la bande préliminaire.* — Elle va en décroissant de A en α; donc le premier groupe de raies dans α' et α'' devra être extrêmement réduit, à tel point qu'on ne devra guère chercher que deux ou trois raies en avant de la série des doublets; au contraire, du côté de l'infra-rouge, l'importance du groupe préliminaire doit être de plus en plus grande.

4° *Distance des doublets.* — La loi approximative

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \text{const.},$$

reconnue pour la série des doublets, permet de calculer la distance des doublets homologues; appliquons le calcul au troisième doublet, qui est, en général, le plus intense, et prenons pour le λ moyen la longueur d'onde du bord réfrangible, ce qui ne change pas sensiblement la valeur numérique de l'intervalle calculé; on trouve :

	$\frac{1}{\lambda}$.	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$.	$\Delta\lambda$.
α''	0,0018671	0,000145	0,07
α'	0,0017303	0,000145	0,08
α	0,0015935	0,000147	0,09
B	0,0014563	0,000146	0,10
A	0,0013170	0,000144	0,11
A′	0,0011802	0,000145	0,12
A″	0,0010434	0,000145	0,14

Ces distances indiquent l'écartement approximatif qu'on doit essayer de reconnaître dans les groupes telluriques à distinguer.

Résumé des observations faites en vue de trouver les groupes hypothétiques.

Les régions calculées $\alpha' = 577,93$, $\alpha'' = 535,59$ contiennent effectivement des raies telluriques assez nombreuses, mais tellement faibles qu'il

est nécessaire d'attendre que le Soleil soit tout près de l'horizon pour les bien observer.

Il y a, en outre, deux autres genres de difficultés qui rendent l'identification extrêmement pénible : d'abord, le nombre considérable de raies métalliques fines qui couvrent les régions; ensuite, l'existence de raies atmosphériques qu'on doit attribuer à la vapeur d'eau. Or, les groupes cherchés appartenant à l'atmosphère sèche ne doivent pas être confondus avec ceux de la vapeur aqueuse. Il est donc nécessaire, pour résoudre la question proposée, de réunir les conditions suivantes :

1° Une atmosphère aussi sèche que possible ;

2° Une atmosphère extrêmement pure;

3° Une hauteur très faible du Soleil au-dessus de l'horizon.

Ces conditions ne se trouvent guère réunies dans nos climats, et c'est à la difficulté de les rencontrer ensemble que j'attribue l'insuccès de mes recherches.

Il est utile d'ajouter qu'on trouve des séries de doublets paraissant, au premier abord, répondre à la question; mais, lorsqu'on examine leurs intervalles, on reconnaît qu'ils sont trois ou quatre fois plus grands que ceux que l'analogie leur assigne : on retrouve, d'ailleurs, de semblables doublets telluriques dans le rouge, et c'est peut-être l'indication de l'existence de nouvelles séries; j'espère avoir plus tard l'occasion de les démêler.

Quant aux termes A', A'' de l'infra-rouge, je ne les ai cherchés que sur la Carte de M. W. de W. Abney (*Philosophical Transactions,* 1880). La région $A' = 847{,}31$ est dépourvue de raies intenses. On s'attendrait, au contraire, à y trouver un groupe possédant une grande intensité.

La région $A'' = 958{,}40$, au contraire, présente des groupements où l'on pourrait bien trouver les structures communes aux bandes visibles; malheureusement, les détails de la Carte sont insuffisants comme finesse. On retrouve ainsi dans l'infra-rouge de ces séries de doublets très écartés qui rappellent celles dont il a été question plus haut; il y a donc encore bien des rapprochements intéressants à faire dans cette voie.

En résumé, bien que je ne puisse formuler aucune conclusion certaine sur l'existence d'autres termes de la série A, B, α, je crois devoir attirer l'attention des spectroscopistes sur ce genre d'observations, qui paraît promettre des résultats curieux et inattendus.

APPENDICE II.

COMPARAISON DES LONGUEURS D'ONDE ADOPTÉES CI-DESSUS AVEC LES RÉSULTATS DONNÉS PAR DIVERS AUTEURS. — APPROXIMATION PROBABLE DES RÉSULTATS.

Les valeurs adoptées ci-dessus pour les longueurs d'onde des diverses raies des groupes A, B, α résultent de mesures différentielles, en prenant

comme point de départ des nombres empruntés au *spectre normal* d'Angström.

Ces valeurs ne peuvent donc pas prétendre à une précision supérieure à celle du savant suédois, quoique la dispersion de mon appareil fût de beaucoup supérieure à celle du sien.

Mais comme, dans l'emploi des réseaux, il suffit de connaître un seul résultat pour pouvoir en déduire tous les autres, il est utile de vérifier jusqu'à quel point la concordance des résultats s'étend aux raies qui se trouvent à la fois dans mes observations et dans la carte du *spectre normal.* C'est un contrôle mutuel qui permet de se rendre compte de l'approximation des résultats.

1° *Comparaison des résultats ci-dessus avec ceux du spectre normal d'Angström.*

Groupe α. — Le repère emprunté à Angström est en général la raie D_2, $\lambda = 588{,}89$; cette raie est un peu large et estompée dans le spectre solaire, mais elle constitue un repère si facile à reproduire avec la vapeur d'un sel de soude qu'il est difficile d'en trouver une autre plus avantageuse.

C'est par l'observation de la position de cette raie et des angles d'incidence et de diffraction qu'on déduit la constante a du réseau par la forme

$$a\,(\sin i + \sin r) = m\lambda,$$

ainsi qu'il a été expliqué précédemment (*voir* p. 49).

De cette seule donnée, j'ai déduit par des observations angulaires les longueurs d'onde des raies du groupe α.

Le mode de vérification le plus immédiat consiste à identifier un certain nombre de raies dans la Carte d'Angström et dans la mienne et à comparer les deux valeurs de la longueur d'onde.

Voici quelques comparaisons prises parmi les raies principales du groupe α (¹) relevées sur l'Atlas :

A (Angström).	C (Cornu).	A — C.
629,00	628,98	0,03
630,03	630,03	»
630,15	630,16	— 0,01
631,37	631,35	0,02
631,67	631,70	— 0,03
633,52	633,42	»
634,32	635,32	»

L'accord est donc satisfaisant; c'est un contrôle mutuel des deux séries.

Je n'ai pas besoin de dire que cette comparaison a été faite depuis

(¹) La bande préliminaire est tellement simplifiée dans l'Atlas du *Spectre normal* qu'il est impossible d'établir l'identification des groupes.

l'achèvement de mon Mémoire et qu'elle n'a eu aucune influence sur le choix des valeurs adoptées.

Il ne faudrait pas, d'ailleurs, attribuer à cette concordance une importance exagérée : en effet, la dispersion des deux Cartes est tellement différente que l'assimilation des raies est difficile, les groupes n'ayant pas exactement le même aspect.

Aussi, ai-je cru nécessaire d'ajouter un autre mode de contrôle spécial aux réseaux et employé bien souvent depuis Angström : je veux parler de la superposition des spectres de divers ordres.

Il se trouve justement que le troisième spectre du groupe α coïncide avec un groupe de raies bien définies, situées dans la région bleue du quatrième spectre.

Parmi ces raies du bleu, j'en citerai quatre qui sont en coïncidence sinon parfaite, du moins très approchée avec des raies du groupe α.

Il suffit donc de multiplier par $\frac{4}{3}$ les valeurs numériques λ' des longueurs d'onde des raies de la région bleue pour en conclure la longueur d'onde λ des raies correspondantes du groupe α.

Observations du 21 septembre 1885.

' (Angström).	$\lambda = \frac{4}{3}\lambda'$ calculé.	λ observé (C).	A — C.
470,66	627,55	627,54	+ 0,01
470,83	626,76	626,76	»
470,95	627,93	627,93	»
473,62	631,49	631,47	+ 0,02

Le genre d'observations, si simple en théorie, est en pratique compliqué d'une question de défaut d'achromatisme qui sera expliquée bientôt ; dans le cas présent, la difficulté d'observation est moindre qu'avec le groupe B : aussi n'est-il pas nécessaire d'avoir recours à un dispositif spécial. La conclusion est que, *pour les raies du groupe α l'approximation des résultats du Tableau I est à une ou deux unités près en accord complet avec les nombres d'Angström.*

C'est, comme on l'a déjà dit, une vérification de l'exactitude des mesures d'Angström aussi bien que des miennes.

Groupe B. — Le groupe B a été pour moi l'objet d'études très minutieuses : j'ai cherché divers moyens de contrôle sans être parvenu à faire disparaître entièrement des divergences très petites, il est vrai, mais d'un ordre appréciable.

La comparaison de mes résultats avec les nombres d'Angström conduit au Tableau suivant (les longueurs d'onde ont été calculées d'après la constante du réseau déduite de l'observation de la raie C d'Angström λ = 656,19).

A (Angström).	C (Cornu).	A — C.
686,68	686,62	+0,06
686,81	686,89	—0,08
688,21	688,28	—0,07
619,10	689,13	—0,03

L'identification est encore plus difficile que dans le cas du groupe α. D'ailleurs, l'exactitude de cette région paraît avoir été pour Angström d'un ordre de précision moins élevé, car dans les Tableaux de l'Appendice du *Spectre normal* le dernier chiffre décimal a été supprimé.

J'ai donc été obligé, pour me rendre compte de la valeur de ces divergences, d'employer une autre méthode.

Méthode d'observation des coïncidences. — Le spectre du second ordre de B coïncide avec le spectre du troisième ordre d'une région bleue très intense et riche en raies sombres. Il semble donc que l'application de la méthode des coïncidences ou du moins des positions relatives des raies des deux spectres soit particulièrement facile. En effet, les raies sombres de B se peignent en bleu sombre sur le champ violacé commun aux deux spectres, et les raies sombres de la région bleue en rose carminé, les deux systèmes offrant une netteté très satisfaisante malgré la confusion qu'entraîne leur superposition.

Mais lorsqu'on cherche à observer avec exactitude les positions mutuelles avec le micromètre à fil sous un grossissement convenable, on est tout étonné de voir que les deux systèmes de raies spectrales ne sont nullement dans le même plan; de plus, le moindre déplacement de l'œil à droite ou à gauche entraîne un déplacement relatif des raies, détruit ou rétablit des coïncidences, en un mot, rend toute observation précise impossible ([1]).

J'avais d'abord attribué cette apparence au défaut d'achromatisme de l'objectif; effectivement j'ai pu l'atténuer en modifiant l'achromatisme de l'objectif de la lunette par l'écartement progressif des verres; mais l'effet subsistait toujours.

L'emploi d'un réseau concave de M. Rowland (gracieusement mis à ma disposition par M. de Chardonnet) ne m'a pas donné de meilleurs résultats; dans ce cas, pourtant, il paraît bien démontré que les spectres superposés doivent avoir la même distance focale.

Il ne restait plus, dès lors, que l'oculaire et l'œil auxquels on pût attribuer le défaut d'achromatisme observé. L'emploi d'un objectif de microscope bien achromatique en guise d'oculaire est loin encore de détruire la parallaxe des deux spectres; je suis donc porté à conclure que c'est à la constitution optique de l'œil qu'il faut attribuer cette erreur si gênante pour la comparaison des deux spectres.

Je suis néanmoins parvenu à atténuer dans une très grande proportion cet effet fâcheux par l'emploi du dispositif suivant :

En arrière de l'oculaire, on dispose un petit prisme à vision directe qui sépare les deux spectres, en limitant la hauteur de la fente du colli-

---

([1]) Angström ne paraît pas avoir rencontré cette difficulté : cela s'explique aisément. Les réseaux si étroits de Nobert employés par l'illustre physicien suédois ne donnant qu'une ouverture angulaire très petite aux faisceaux diffractés, les plans focaux sont, par suite, très mal déterminés. Au contraire, avec la grande largeur des réseaux de M. Rowland, le plan focal de chaque raie est défini avec une grande précision.

mateur par une lame de clinquant percée d'une fente horizontale à bords obliques; on parvient aussi facilement à régler la hauteur des deux spectres de manière qu'ils aient un bord commun.

Pour faire une observation :

1° On règle le réticule du micromètre bien parallèlement aux raiès des spectres;

2° On tourne le prisme à vision directe de manière que les deux images ou plutôt les deux ombres du réticule sur les deux spectres soient exactement sur le prolongement l'une de l'autre;

3° On rectifie la hauteur des deux spectres de manière qu'ils se touchent par un bord.

L'appareil étant ainsi disposé, on peut effectuer avec le réticule les pointés sur les raies de l'un et l'autre spectre, et les mesures sont sensiblement indépendantes de la position de l'œil; il est facile de déduire le facteur de réduction qui permet de passer dans chaque spectre des distances micrométriques aux longueurs d'onde; une simple interpolation proportionnelle permet alors de conclure la longueur d'onde de la raie observée.

Les raies repères ont été pour la plupart empruntées au Mémoire récent de M. Thalèn sur le spectre du fer, dont les indications sont rapportées au spectre normal d'Angström.

J'en ai vérifié les valeurs en photographiant la région utile avec l'appareil même d'observations; le relevé micrométrique a permis d'établir la concordance précise des raies principales et de calculer par interpolation la longueur d'onde des raies repères; la vérification s'est trouvée exacte à ± 0,01 ou 0,02 près.

Voici le résumé des calculs numériques obtenus d'après les observations du 22 août 1885 :

C. — Calculé d'après les nombres d'Angström et de Thalèn.	A. Adopté Tableau II.	A. — C.
686,66	686,65	—0,01
72	71	—0,01
688,30	688,28	0,02
50	47	—0,03
688,57	688,57	»
79	79	»
690,32	690,30	—0,02
690,41	40	—0,01
691,56	691,57	0,01
691,70	71	0,01
694,63	694,61	0,01
95	96	0,01
695,53	54	0,01

La différence entre mes résultats et ceux d'Angström atteint ici 0,03;

elle est de même ordre que la différence similaire trouvée pour le groupe α, et elle ne paraît pas systématique.

Il faut dire que les observations de B sont beaucoup plus difficiles à cause du peu d'intensité de la région.

En outre, on doit mettre en ligne de compte le défaut d'achromatisme des lunettes; l'erreur qui résulte de ce défaut provient de ce que le tirage nécessaire pour mettre au point la raie D ou même la raie C diffère sensiblement de celui qui correspond au groupe B; comme on doit éviter de toucher au tirage des lunettes pendant le cours d'une détermination au goniomètre, on est obligé de se contenter d'un tirage moyen qui n'est exact pour aucune des deux régions: de là des erreurs de quelques secondes suffisantes pour expliquer les divergences de l'ordre observé.

On peut, en effet, montrer par un calcul numérique que l'ordre de l'erreur moyenne observée, soit 0,02 pour $\lambda = 694$, correspond à un très petit nombre de secondes d'arc pour l'erreur d'incidence ou de déviation. Différentiant la formule

$$a(\sin i + \sin \delta) = m\lambda,$$

on tire

$$a(\cos i\, di + \cos\delta\, d\delta) = m\, d\lambda.$$

Si l'on suppose approximativement $di = 0$, $\delta = 0$, il reste

$$d\delta = \frac{m}{a}\, d\lambda.$$

Pour le groupe B_2, $m = 2$, $\log a = 3,24530$; si $\delta\lambda = 0,02$, on calcule $\delta d = 5''$.

L'erreur trouvée est donc de l'ordre des approximations des pointés avec les lunettes de nos plus grands goniomètres des cabinets de Physique ($0^m,45$ de longueur focale et $0^m,04$ d'ouverture utile).

Groupe A. — Angström n'a donné qu'un seul nombre 760,40 pour caractériser le groupe A; il est difficile d'y voir autre chose qu'une approximation pour une bande si difficile à voir; il n'y a donc pas lieu de s'étonner de la grande divergence entre ce chiffre et les miens.

Comparaison avec les résultats de M. W. de W. Abney pour le groupe A (1).

A (Abney).	C (Cornu).	A − C.
759,37	759,30	+0,07
764,43	764,42	0,01

Ces deux comparaisons sont aussi satisfaisantes que possible.

J'ai cependant lieu de croire (*voir* p. 85) que les chiffres relatifs à la bande A sont trop forts d'environ 0,04.

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 1206.

Les remarques que M. Abney présente relativement à l'Atlas de M. Fievez me dispensent de cette comparaison, qu'on pourrait faire avec cet ouvrage.

Conclusions. — En résumé, je conclus des déterminations et comparaisons très nombreuses effectuées sur le groupe B et les régions auxquelles on peut superposer dans les spectres de diffraction que, dans l'état actuel de construction de nos goniomètres, il est très difficile d'atteindre avec certitude l'approximation de 0,02 dans la détermination même différentielle des longueurs d'onde (l'unité étant le millionième de millimètre), loin des repères et surtout dans la région la moins réfrangible du spectre. Pour obtenir la grande précision que les réseaux actuels peuvent donner, il faudrait employer des cercles gradués aussi précis, c'est-à-dire d'un diamètre aussi grand que ceux employés dans l'Astronomie et des lunettes ayant la distance focale correspondante à la précision du cercle.

Faute d'employer des instruments de mesure assez rigoureux, on se condamnera, pour les déterminations absolues, à ces divergences qui deviendront tout à fait grossières devant la perfection des images fournies par les réseaux.

Il sera donc utile, en attendant, que l'on dispose d'instruments assez puissants, d'user de certains artifices, tels que la méthode des coïncidences, pour atteindre la précision nécessaire. C'est pourquoi j'ai exposé cette méthode avec quelques détails.

ERRATA.

Planche. — La Planche offre quelques petites imperfections qu'il eût été difficile de corriger sans compromettre la netteté de la gravure : voici celles qu'il est nécessaire de signaler :

Bande α. — La raie solaire 627,85 est un peu trop écartée de la raie tellurique 627,87, ce qui change un peu l'aspect du groupe 627,85 — 627,95.

Bande B. — Le premier doublet, 688,50 — 688,60, est un peu trop large ; le quatrième un peu trop étroit. Conformément à ce qui a été dit p. 77, toutes les longueurs d'onde des raies sont trop fortes de 0,03.

RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE. CHALEUR DE NEUTRALISATION DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET WERNER.

I.

L'étude des corps isomères, au point de vue de la chaleur dégagée soit dans leur formation par les mêmes éléments, soit dans leurs métamorphoses parallèles, offre un intérêt tout particulier pour la Mécanique chimique; l'identité des éléments simplifiant ici les conditions du problème. L'un de nous a jeté les bases de cette étude dans ses *Leçons sur l'isomérie* (¹), professées devant la Société chimique de Paris en 1863 (p. 101 et suivantes, et p. 141), et il les a développées par de nombreuses expériences, résumées en 1877 dans le *Bulletin de la Société chimique* (2ᵉ série, t. XXVIII, p. 530) et poursuivies depuis sur l'éther glycolique et l'aldéhyde (²), sur la benzine et le dipropargyle (³), et sur divers autres corps. Les relations générales ainsi établies entre la chaleur de formation des isomères et polymères, leur capacité de saturation et valence relative (⁴), leur stabilité, leur densité, leur point d'ébullition et autres propriétés physiques et chimiques sont entrées dans l'enseignement.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étendre ces recherches thermiques à l'isomérie dans la série aromatique, où elle se manifeste avec des caractères remarqua-

---

[1] Publiées par Hachette. *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. VI, p. 356 (1865), et *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 547.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXVII, p. 380.

[3] Le caractère thermique de cette isomérie, prédite dès 1863 (*Leçons sur l'Isomérie*, p. 125), a été défini dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 188.

[4] Kénomérie.

bles et fixe aujourd'hui l'attention de tous les chimistes. On sait, en effet, que la benzine et ses dérivés fournissent trois groupes fondamentaux de corps métamères, toutes les fois que le noyau fondamental, c'est-à-dire la benzine, corps générateur de la série aromatique, éprouve deux réactions successives. Il est facile, d'ailleurs, de se rendre compte de l'existence de ces trois groupes, si l'on remarque que la benzine résulte de la condensation polymérique de trois molécules d'acétylène : l'existence de ces trois groupes d'isomères, découverts par M. Kékulé, domine toute l'histoire de la série aromatique. Nous en avons entrepris l'étude thermique. Non seulement nous avons mesuré la chaleur dégagée lorsque les isomères éprouvent des transformations parallèles : par exemple, lorsque les phénols d'atomicité diverse se combinent aux bases, au brome, etc.; mais nous avons aussi déterminé la chaleur dégagée lorsque les isomères donnent lieu à des produits identiques : ainsi, lorsque les acides oxybenzoïques se changent en phénol bromé et acide carbonique; d'où l'on déduit la chaleur même de transformation de ces isomères et leur transformation les uns dans les autres. Le champ de ces études est, pour ainsi dire, illimité; sans autre difficulté que celle qui résulte de la nécessité d'obtenir des dérivés uniques, exempts de produits secondaires, dès la température ordinaire, et au sein du calorimètre. Nous avons montré comment il convient de se diriger à cet égard, en publiant l'an dernier nos expériences sur les phénols bromés, et nous nous appuierons bientôt snr la formation de ces mêmes composés pour définir celle des acides oxybenzoïques isomères et des dérivés qui s'y rattachent, expériences qui nous occupent depuis près de deux ans. Aujourd'hui nous nous attacherons à la chaleur de neutralisation des phénols polyatomiques.

Comparons d'abord deux phénols homologues qui offrent une ressemblance frappante, la résorcine et l'orcine.

II. — Résorcine.

$C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$.

Dissolution :

$C^{12}H^6O^4 + 400\,H^2O^2$, vers 10° .... $-3^{Cal},243$

M. Calderon avait trouvé (¹), au laboratoire de M. Berthelot (à 22°), — 3,83.

Neutralisation :

La neutralisation de la résorcine par les alcalis peut s'effectuer au contact de l'air; la réaction est si prompte que l'absorption de l'oxygène atmosphérique, laquelle se produirait à la longue, n'a pas le temps d'intervenir dans les phénomènes.

Si l'on avait quelque scrupule à cet égard, on pourrait opérer dans une atmosphère d'azote, comme nous le ferons avec l'hydroquinon et la pyrocatéchine. Mais cette précaution n'est nécessaire ni pour la résorcine, ni pour l'orcine.

Voici nos résultats :

			Cal	
$C^{12}H^6O^4(1^{éq} = 3^{lit})$ +	$\frac{1}{2}$ Na O (1^{lit}), vers 10°		+ 4,182	+ 8,226
	+ 2ᵉ $\frac{1}{2}$ Na O	»	+ 4,044	
	+ 3ᵉ $\frac{1}{2}$ Na O	»	+ 3,881	+ 7,359
	+ 4ᵉ $\frac{1}{2}$ Na O	»	+ 3,478	
	+ 5ᵉ $\frac{1}{2}$ Na O	»	+ 0,705	+ 0,705
	+ 6ᵉ $\frac{1}{2}$ Na O	»	+ 0,000	
				$+16^{Cal},290$
$C^{12}H^6O^4(1^{éq} = 3^{lit})$ +	$3\frac{1}{2}$ Na O ($1^{éq} = 1^{lit}$), d'un seul coup			$+16^{Cal},397$

Ces nombres s'accordent très sensiblement avec ceux de M. Calderon (²). Ils répondent à un phénol bibasique,

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 149; 1877.

(²) + 4,37 et + 4,14; en tout, pour le 1ᵉʳ équivalent.... + 8,51
+ 3,98 et + 2,99; en tout, pour le 2ᵉ équivalent.... + 6,97
Au delà.. + 0,43
Total......... + 15,9

répétant deux fois la fonction du phénol ordinaire, lequel dégage, dans les même conditions, $+7^{Cal},9$ avec le premier équivalent d'alcali, sans agir sur le deuxième. On remarquera que ces nombres ne sont guère que la moitié de la chaleur de neutralisation des acides forts (+13,7, acide chlorhydrique ; +15,7, acide sulfurique).

La neutralisation de la seconde basicité n'est pas tout à fait complète avec 2 équivalents de soude et elle exige un excès d'alcali : ce qui indique que le second composé bibasique est plus dissocié par l'eau que le premier.

La substitution du brome à l'hydrogène augmente le caractère acide de la résorcine, conformément à l'effet ordinaire de l'introduction d'un élément électronégatif dans les composés. En effet, la solution de résorcine tribromée, traitée par un excès de soude, a dégagé $+20^{Cal},83$; chiffre qui l'emporte de $4^{Cal},5$ sur celui de la résorcine proprement dite.

III. — Orcine.

$$C^{14}H^8O^4 = 124^{gr}.$$

Dissolution :

Il y a lieu de distinguer ici l'orcine hydratée, telle qu'on l'obtient par cristallisation au sein de l'eau, et l'orcine anhydre.

Nous avons trouvé :

Orcine sublimée anhydre :

$$C^{14}H^8O^4 + 400H^2O^2, \text{ vers } 7^\circ \ldots\ldots \quad -2^{Cal},366$$

Orcine hydratée :

$$C^{14}H^8O^4, H^2O^2 + 400H^2O^2, \text{ vers } 11^\circ. \quad -5^{Cal},426$$

D'où il résulte que la formation de l'hydrate dégage :

$+3^{Cal},06$, l'eau étant liquide ;

$+1^{Cal},63$, l'eau étant solide.

Rappelons que l'orcine ne perd son eau que vers 100°.

Ces nombres vont être confirmés tout à l'heure par une

voie différente. En effet, nous avons été conduits à les vérifier en procédant autrement, nous étant demandé si l'état de l'orcine anhydre, récemment dissoute, est le même que celui de son hydrate, dans les dissolutions. La question a son importance pour la suite des études et des comparaisons. Pour la décider, nous avons dissous, d'une part, ces deux corps solides dans une même solution alcaline, et, d'autre part, nous avons fait agir les solutions alcalines sur les dissolutions préparées depuis un peu de temps.

Nous avons trouvé :

ORCINE ANHYDRE.

État solide :

$C^{14}H^8O^4$ solide + $3\frac{1}{2}$ NaO dissoute.

Numéros.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
	gr	o	o	Cal
1........	6,1332	7,56	1,134	13,915
2........	4,4408	9,11	1,214	13,748
		Moyenne, vers 8°..		+ 13^Cal^,831

État dissous. — Orcine sublimée anhydre, après vingt-quatre heures de dissolution.

$C^{14}H^8O^4$ dissoute à l'avance + $3\frac{1}{2}$ NaO dissoute.

Numéros.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
	gr	o	o	Cal
1........	5,7267	7,39	1,226	+16,112

On déduit de ces nombres que la dissolution de

Orcine anhydre absorbe. $-16,112 + 13,831 = -2^{\text{Cal}},281$

au lieu de — 2,36, chiffre obtenu directement.

Soit maintenant l'orcine hydratée.

ORCINE HYDRATÉE.

État solide :

$C^{14}H^8O^4, H^2O^2$ solide + $3\frac{1}{2}$NaO dissoute.

Numéros.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
	gr	o	o	Cal
1........	3,0667	12,425	1,446	10,325
2........	2,9843	11,7	1,413	10,368
		Moyenne, vers 12°...		+10Cal,346

État dissous : le même échantillon d'orcine étant dissous à l'avance :

Numéros.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
	gr	o	o	Cal
1........	5,9992	12,07	1,116	16,031
2........	6,0059	8,252	1,138	16,230
		Moyenne, vers 10°..		+16Cal,130

D'où l'on déduit, pour la chaleur de dissolution de l'orcine hydratée :

Orcine hydratée...... — 16,124 + 10,346 = — 5Cal,778

D'après ces nombres :

La dissolution de l'orcine anhydre et la dissolution de son hydrate sont identiques; car elles dégagent la même quantité de chaleur en s'unissant avec un alcali.

En outre, la chaleur de dissolution de ces deux corps, déterminée par la différence des chaleurs de neutralisation, ne s'écarte pas sensiblement de la détermination directe; du moins dans les limites qui répondent aux différences des dilutions et des températures.

La question de l'état de l'orcine dans ses dissolutions étant ainsi vidée, nous pouvons aborder avec sécurité l'étude des chaleurs de neutralisation.

Neutralisation :

Nous avons opéré par demi-équivalents, successivement ajoutés :

Orcine dissoute........ $1^{éq}(124^{gr}) = 3^{lit}$
NaO................. $1^{éq} = 1^{lit}$

Numéros.	1. Température initiale. 9°,78.	2. Température initiale. 9°,59.	Moyenne vers 10°.
Premier équivalent.			
	Cal	Cal	Cal
1er $\frac{1}{2}$ équivalent	4,228	4,210	4,219
2^e $\frac{1}{2}$ »	4,023	4,031	4,027
	8,251	8,241	$+8^{Cal},246$
Deuxième équivalent.			
3^e $\frac{1}{2}$ équivalent.....	3,804	3,840	3,822
4^e $\frac{1}{2}$ »	3,205	3,210	3,207
	7,009	7,050	$+7^{Cal},029$
Troisième équivalent.			
5^e $\frac{1}{2}$ équivalent.....	0,400	0,450	0,425
6^e $\frac{1}{2}$ »	0	0	0
Total........	15,660	15,741	$+15^{Cal},700$

Ces nombres sont sensiblement les mêmes que pour la résorcine; ils montrent que l'orcine et son vrai homologue jouent pareillement le rôle d'un phénol bibasique, répétant deux fois le phénol normal.

IV. — Hydroquinon.

Venons à deux autres oxyphénols, isomères de la résorcine, tels que l'hydroquinon et la pyrocatéchine. Les solutions alcalines de ces corps absorbant immédiatement l'oxygène de l'air, nous avons opéré dans des fioles calorimétriques complètement closes, remplies d'azote pur; on

opérait avec de l'eau saturée d'azote, dans laquelle on dissolvait l'oxyphénol ; puis on y versait la solution alcaline, également saturée d'azote. Dans ces conditions, les liqueurs ne se colorent pour ainsi dire pas pendant la neutralisation.

Hydroquinon ($C^{12}H^6O^4$) = 110^{gr}.

Chaleur de dissolution :

Numéros.		Eau.	Température initiale.	Abaissement.	Durée.	
	gr	cc	o	o	min	Cal
1....	7,3528	400	9,86	0,687	5	−4,181
2....	7,3386	400	9,895	0,685	6	−4,178
				Moyenne....		$-4^{Cal},179$

Neutralisation par équivalents successifs :

Hydroquinon dissous......... $1^{éq}(110^{gr}) = 6^{lit}$
NaO........................ $1^{éq} = 2^{lit}$

Numéros.	1. Température initiale 10°,9.	2. Température initiale 11°,58.	Moyenne vers 11°.
	Cal	Cal	Cal
1er équivalent........	7,993	8,010	8,001
2e »	6,388	6,335	6,361
3e »	1,199	1,199	1,199
4e »	0	0	0
	15,580	15,540	$+15^{Cal},561$

L'hydroquinon joue ici le rôle d'un phénol bibasique, les chaleurs de neutralisation étant à peu près les mêmes qu'avec la résorcine et répondant en outre au phénol ordinaire.

Observons toutefois que la dissociation du composé alcalin bibasique de l'hydroquinon semble un peu plus mar quée que pour la résorcine.

V. — Pyrocatéchine.

$C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$.

Le produit avait été acheté chez Kahlbaum.

Chaleur de dissolution :

Numéros.	Poids.	Eau.	Température initiale.	Abaissement.	Durée.	Chaleur dégagée
	gr	cc	o	o	min	Cal
1...	7,2896	400	10,42	0,473	2	—2,904
2...	7,4226	400	10,405	0,487	2	—2,936
			100,4	Moyenne...		$-2^{Cal},920$

Neutralisation :

Pyrocatéchine dissoute........ $1^{éq}(110^{gr}) = 6^{lit}$
NaO......................... $1^{éq} = 2^{lit}$

Numéros.	1. Température initiale 10°,96.	2. Température initiale 10°,90.	
	Cal	Cal	Cal
1er équivalent........	6,269	6,244	8,257
2e »	·1,338	1,462	1,405
3e »	0,569	0,642	0,605
	8,176	+8,348	$+8^{Cal},267$

Nous n'avons pas poussé plus loin; la liqueur semblant éprouver une altération lente sous l'influence d'un excès d'alcali, en même temps qu'elle prenait une couleur pourpre. Peut-être l'oxygène atmosphérique, pénétrant peu à peu dans les appareils, concourait-il à cette lente altération.

En tout cas, l'action initiale est nette et significative.

En effet, les chiffres observés montrent que la pyrocatéchine n'a pas la même fonction que les deux autres oxyphénols. Elle dégage seulement la même quantité de chaleur que le phénol monobasique; encore ce dégagement est-il progressif et accuse-t-il la dissociation du composé mono-

basique par l'eau. Le composé bibasique n'existe donc pas en présence de ces quantités d'eau; probablement parce qu'il est alors décomposé entièrement, à la façon d'un alcoolate ordinaire. La pyrocatéchine se comporterait à cet égard comme un phénol alcool, plutôt que comme un vrai phénol diatomique.

Ainsi les trois oxyphénols diatomiques n'ont pas des fonctions absolument identiques. Cette circonstance fort importante peut être expliquée en rappelant que la pyrocatéchine dérive de la benzine par deux substitutions opérées sur un même acétylène (série ortho : 1, 2); tandis que ses isomères dérivent de substitutions opérées sur deux molécules distinctes de l'acétylène générateur.

Nous avons encore étudié le quinon, dérivé par oxydation de l'hydroquinon et qui joue à son égard un rôle analogue à celui d'un aldéhyde alcool.

VI. — Quinon.

$C^{12}H^4O^4 = 108^{gr}$.

Dissolution :

$2^{gr},73$ dans 400^{cc} d'eau ($900 H^2O^2$ environ), à $12°$:
pour $C^{12}H^4O^4$ .... $-4^{Cal},233$

Action des alcalis :

On dissout le quinon solide dans la liqueur alcaline, à l'abri du contact de l'oxygène de l'air.

Numéros.	1. Température initiale 9°,875.	2. Température initiale 10°,03.	Moyenne.
	Cal	Cal	Cal
1er équivalent de NaO..	31,337	31,543	31,440
2e » ..	2,695	2,745	2,720
3e » ..	0	0	0
	+34,032	+34,288	$+34^{Cal},160$

Les nombres précédents n'ont pas la même signification

que dans l'étude des phénols proprement dits, car il ne s'agit pas ici d'une simple neutralisation, la liqueur noircissant de suite, même dans une atmosphère d'azote. Nous y reviendrons.

La chaleur dégagée varie d'ailleurs, suivant les conditions. Ainsi, dans une autre série d'expériences, en opérant avec $2^{éq}\frac{1}{2}$ de soude ($1^{éq} = 4^{lit}$), et le quinon dissous à l'avance, on a obtenu, toujours en calculant le résultat final pour 1 équivalent de quinon :

Avec $2^{gr},5$ de quinon dissous à		$12°,2$.....		$+37^{Cal},39$
Avec $3^{gr},5$	»	»	$11°,2$.....	$+37^{Cal},36$

valeurs plus fortes que les précédentes.

Avec le quinon solide (1^{gr}), une expérience simultanée a donné, en calculant le résultat final pour 1 équivalent de quinon, et avec

$$2^{éq}\tfrac{1}{2}\,NaO(1^{éq} = 8^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +32^{Cal},63$$

Remarquons que la différence observée entre le quinon dissous et le quinon solide, soit $+4^{Cal},74$, répond sensiblement à la mesure directe de la chaleur de dissolution, autant qu'on peut l'espérer avec des liqueurs si étendues.

Nous donnons ces nombres surtout pour manifester par des expériences thermiques la différence entre les phénols et les quinons; il s'agit sans doute ici d'un dédoublement et d'une condensation moléculaire.

Venons aux phénols triatomiques. On a opéré dans l'azote comme précédemment, et avec la fiole calorimétrique.

VII. — Phloroglucine.

$$C^{12}H^6O^6 = 126^{gr}.$$

Hydrate. — Ce corps existe sous deux états, anhydre et hydraté. Examinons d'abord l'hydrate $C^{12}H^6O^6, H^2O^2$.

La chaleur de dissolution a été trouvée par deux procédés :

1° *Directement*, c'est-à-dire en dissolvant la phloroglucine hydratée dans l'eau pure, — $6^{Cal},68$;

2° *Indirectement*, c'est-à-dire en faisant agir successivement un alcali, d'abord sur la phloroglucine dissoute à l'avance, puis sur le même corps solide.

Dissolution. Hydrate :

$C^{12}H^6O^6, 2H^2O^2$ sol. $+ 2NaO(6^{lit})$, vers 11°.	$+10,44$	Différence,
$C^{12}H^6O^6$ diss. $(12^{lit}) + 2NaO$.............	$+17,11$	$-6^{Cal},67$

Ce chiffre confirme le précédent.

Venons maintenant à la *phloroglucine anhydre*.

Nous avons trouvé *directement*, en dissolvant la phloroglucine *anhydre* dans l'eau pure : $-1^{Cal},65$.

Indirectement, en dissolvant la phloroglucine anhydre dans la soude, et en traitant par le même alcali la dissolution aqueuse du même corps, préparée à l'avance.

$C^{12}H^6O^6$ a été mis dans les deux cas en présence de $+ 2NaO(6^{lit})$,

vers 12°, avec la phloroglucine dissoute, soit

$2^{gr},552$, à 12°,4 :	pour $1^{éq}$ de phloroglucine...	15,516
$2^{gr},0317$, à 12°,3,	» »	15,417
	Moyenne.................	$+15^{Cal},467$

Or la phloroglucine dissoute dégage, avec la même dose d'alcali, $+17^{Cal},110$. On en déduit pour sa chaleur de dissolution la valeur : $-1^{Cal},64$.

Ce qui concorde avec le résultat direct.

On tire encore de là la chaleur d'hydratation de la phloroglucine : soit directement

$$+6,67-1,64=+5,03,$$

indirectement

$$+15,467-10,440=+5,027.$$

Cela fait, pour la combinaison de l'eau :

$C^{12}H^6O^6 + H^2O^2 = C^{12}H^6O^6, H^2O^2 : +2,513 \times 2$, eau liquide;

et

$+1,08 \times 2$, l'eau étant supposée solide.

Neutralisation :

Phloroglucine dissoute.. $1^{éq}(162^{gr}) = 12^{lit}$
NaO dissoute........... $1^{éq} = 2^{lit}$

Numéros.	1. Température initiale 11°,245.	2. Température initiale 11°,38.	Moyenne.
	Cal	Cal	Cal
1er équivalent.........	8,281	8,413	8,347
2e »	8,403	8,370	8,386
3e »	1,499	1,574	1,536
4e »	0	0	0
	18,183	18,357	$18^{Cal},269$

Ainsi la phloroglucine dégage avec le premier et le deuxième équivalent d'alcali à peu près la même quantité de chaleur que le phénol normal et les phénols bibasiques. Mais le troisième équivalent se comporte autrement, et réagit à la façon de l'alcali d'un alcoolate ordinaire, presque entièrement dissocié par l'eau.

VIII. — Pyrogallol.

$C^{12}H^{6}O^{6} = 126^{gr}$.

Chaleur de dissolution :

Nos.	Poids.	Eau.	Température initiale.	Abaissement.	Durée.	Chaleur dégagée.
	gr	cc	o	o	min	Cal
1.	4,1494	400	10,86	0,3	1	—3,706
2.	4,1885	400	11,005	0,305	1	—3,721
			11°,0	Moyenne.		$-3^{Cal},713$ pour $C^{12}H^{6}O^{6}$

Neutralisation :

Pyrogallol dissous....... $1^{éq}(126^{gr}) = 12^{lit}$
NaO dissoute............ $1^{éq} = 2^{lit}$

Numéros.	1. Température initiale 11°,255.	2. Température initiale 11°,17.	Moyenne.
	Cal	Cal	Cal
1er équivalent.......	6,397	6,397	+ 6,397
2e »	6,394	6,378	+ 6,386
3e »	1,012	1,030	+ 1,021
4e »	0	0	+ 0,00
	13,803	13,805	+13Cal,804

On voit par ces chiffres que le pyrogallol agit à la façon d'un phénol bibasique ordinaire, aussi bien que la phloroglucine, quoique avec des valeurs un peu plus faibles.

Ainsi les trois atomicités de ces phénols ne sont pas semblables les unes aux autres, pas plus que les deux atomicités de la pyrocatéchine; tandis que celles de la résorcine et de l'hydroquinon sont au contraire pareilles. L'un de nous a déjà signalé des diversités analogues dans l'étude des trois basicités des phosphates, comparées à celles des citrates et des acides forts ou faibles de diverses catégories.

On peut s'en rendre compte dans la série aromatique, en remarquant que parmi les tridérivés isomères un seul résulte de trois substitutions non contiguës (1, 3, 5 : méta-méta); ce serait le seul phénol triatomique, mais il paraît inconnu jusqu'ici. Tous les autres offrent au moins deux substitutions contiguës; ce qui nous ramène au cas de la pyrocatéchine, avec une atomicité de plus. Tels sont la phoroglucine et le pyrogallol. On pourrait même admettre que trois substitutions contiguës (1, 2, 3) répondent à la fonction acide la plus faible (pyrogallol?). En tout cas, l'importance des mesures thermochimiques, pour établir la vraie fonction des diverses séries d'isomères aromatiques, est manifeste.

SUBSTITUTIONS BROMÉES DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET WERNER.

Nous avons poursuivi l'étude thermique des substitutions bromées dans la série aromatique, et nous avons étendu aux phénols polyatomiques les mesures et l'application des méthodes définies par nos recherches sur le phénol normal (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 551; 1884). Nous allons exposer d'abord nos expériences sur la résorcine et l'orcine, phénols diatomiques, qui fournissent chacun un dérivé tribromé bien défini, susceptible d'être employé pour leur dosage analytique. Puis nous parlerons des deux oxyphénols, isomères de la résorcine, la pyrocatéchine et l'hydroquinon, lesquels donnent avec le brome des résultats différents et caractéristiques. Enfin nous examinerons l'action du brome sur deux phénols triatomiques, la phloroglucine et le pyrogallol.

I. *Résorcine*, $C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$; fusible à 110°.

On l'a transformée en résorcine tribromée.

$$C^{12}H^6O^4 (1^{éq} = 4^{lit}) + 3Br^2 (25^{gr} = 1^{lit}) = 3HBr \text{ dissous}$$
$$+ C^{12}H^3Br^3O^4 \text{ précipitée. (Résorcine tribromée.)}$$

On dissout séparément $1^{éq}$ de résorcine (110^{gr}) dans 4^{lit} d'eau, et environ 25^{gr} de brome dans 1^{lit} d'eau.

Le brome est titré, et l'on prend un volume strictement équivalent de la liqueur bromée pour être versé dans la solution de résorcine.

Cela peut être fait avec une pression suffisante, lorsqu'on opère à une température qui ne dépasse pas 15°. Au-dessus, il conviendrait en général de tenir compte d'une petite dose de brome perdue par diffusion, ce que l'on fait par tâtonnements convenables, comme nous le dirons ailleurs.

Mais, en fait, cette compensation n'a pas été nécessaire pour le cas actuel. Nous avons exécuté deux expériences de mesure.

Numéro d'ordre.	Résorcine.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	gr	o	o	Cal	min.
1....	1,7518 (300cc)	7,64 (300cc)	13,12	1,663	63,217	16
2....	1,7232 (300cc)	7,52 (300cc)	12,43	1,633	63,107	16°
		Moyenne....	12°,8		+63Cal,162	

Ce chiffre devrait être porté vers $+63^{Cal},48$, si l'on tenait compte de la chaleur de dissolution d'une petite fraction (un septième) de tribromorésorcine demeurée dissoute. Mais cette correction n'est pas très sûre : peut-être vaut-il mieux la négliger.

On a contrôlé ces résultats :

1° En titrant dans la liqueur l'acide bromhydrique libre [à l'aide de l'hélianthine A (Joly)] ; ce qui a fourni

$3^{gr},860$ au lieu de $3^{gr},869$ calculés
$3^{gr},803$ » $3^{gr},807$ »

2° En dosant le brome dans le précipité (par la chaux, au rouge); ce qui a fourni 69,22 et 69,24 centièmes de brome dans deux essais : théorie, 69,16.

3° Le poids même de la tribromorésorcine, recueillie sur un filtre taré, ce poids étant corrigé de la solubilité, a été trouvé :

$5^{gr},51$ } calculé : $5^{gr},53$,
et $5^{gr},41$ } » $5^{gr},44$.

Tribromorésorcine, $C^{12}H^3Br^3O^4 = 347^{gr}$.

Donnons quelques faits que nous avons eu occasion d'observer sur la tribromorésorcine purifiée, lesquels interviennent dans les études analytiques.

La tribromorésorcine dissoute ne modifie pas la limite de neutralisation des alcalis, accusée par l'hélianthine A

de Joly; elle ne s'oppose donc pas au titrage de l'acide bromhydrique, opéré avec le concours de cette matière colorante.

Au contraire, la tribromorésorcine peut être titrée comme un acide monobasique en présence de la phtaléine du phénol : ce qui permet d'en mesurer la solubilité.

En présence du tournesol, le virage n'est pas net et il se fait entre 1 équivalent et 2 équivalents : ce qui atteste le partage de la base ([1]).

1 litre de solution aqueuse saturée à froid renferme $1^{gr},4$ de tribromorésorcine.

La tribromorésorcine solide se dissout dans la soude étendue. Nous avons opéré sur

[$3^{gr},3000$ et $2^{gr},1817$ en présence de 600^{cc} de soude ($1^{éq} = 12^{lit}$)].

Nous avons trouvé qu'il se dégage ainsi, avec un grand excès d'alcali, pour $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{4}$,

$$+18^{Cal},441 \text{ et } +18^{Cal},781;$$
$$\text{en moyenne } +18^{Cal},61 \text{ à } 12^{\circ},7.$$

Avec la tribromorésorcine dissoute

$$0^{gr},5678 \text{ dissoute dans } 500^{cc} \text{ à } 14^{\circ},5,$$

en présence d'un excès semblable de soude étendue, on a obtenu

$$+20^{Cal},837.$$

Mais ce dernier chiffre ne peut guère être garanti à plus d'un vingtième près, à cause de la très petite variation thermométrique totale ($+0^{\circ},056$) qu'on observe avec des liqueurs si diluées.

Sous cette réserve, on en déduirait pour la chaleur de dissolution : $-2^{Cal},22$.

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. VI, p. 506.

II. — *Orcine.*

Orcine, $C^{14}H^8O^4 = 124^{gr}$; fusible à 58°.

On l'a transformée en orcine tribromée.

$$C^{14}H^8O^4(1^{éq} = 5^{lit} + 3Br^2(25^{gr} = 1^{lit}) = 3HBr \text{ dissous} + C^{14}H^5Br^3O^4 \text{ précipité.}$$

Numéro d'ordre.	Orcine.	Brome.	Temp. initiale.	Éléva-tion.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	gr	°	°	Cal	min.
1....	2,0976(300cc)	8,12(300cc)	12,613	1,73	61,932	12
2....	id.	id.	12,683	1,728	61,860	14
		Moyenne......	12°,6		+61Cal,896	

On a négligé la chaleur de dissolution de la très faible partie de tribromorcine restée dissoute, laquelle formait $0^{gr},251$, ou $\frac{1}{24}$ seulement du poids total.

On a contrôlé ces résultats par les dosages suivants :

1° L'analyse de la tribromorcine précipitée dans ces expériences a donné, dans le premier essai : 66,40 centièmes de brome; théorie : 66,48.

2° L'acide bromhydrique titré dans la liqueur

Par l'azotate d'argent.........	$4^{gr},07$
Par le tournesol..............	$4^{gr},13$

Dans le second essai, le titrage a donné

	gr
Par l'azotate d'argent..........	4,08
Par la phtaléine du phénol.....	4,10
Par l'hélianthine.............	4,05

La théorie indique : $4^{gr},11$.

3° La tribromorcine dissoute ne modifie pas notablement la limite de neutralisation des alcalis, ni avec l'hélianthine A, ni avec la phtaléine du phénol, ni avec le tournesol; ce qui permet de titrer l'acide bromhydrique en sa présence, comme il vient d'être dit.

En somme, la substitution de 3 équivalents de brome a dégagé, le phénol et le brome étant dissous à l'avance :

	Cal
Phénol normal............	+ 68,45
Résorcine.................	+ 63,16
Orcine....................	+ 61,90

Ces quantités sont voisines, surtout les deux dernières, quoique non identiques : c'est le phénol normal qui donne le plus de chaleur.

Examinons maintenant les deux oxyphénols isomères de la résorcine, lesquels se comportent tout différemment vis-à-vis du brome.

III. — *Pyrocatéchine*, $C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$.

Nous avons opéré par équivalents de brome multiples les uns des autres. Il ne se forme pas de produits bromés caractéristiques, comme avec la résorcine; du moins, ces produits demeurent dissous. Mais les résultats numériques n'en sont pas moins dignes d'intérêt.

1° $C^{12}H^6O^4$ ($1^{éq} = 12^{lit}$) + Br^2 ($25^{gr} = 1^{lit}$), à 13°..... $+14^{Cal},79$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Pyrocatéchine.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	
1...	$1^{gr},5766 (300^{cc})$	$2^{gr},29 (300^{cc})$	12°,89	0°,35	$+14^{Cal},787$

Avec Br^2 l'action est immédiate.

2° $C^{12}H^6O^4$ ($1^{éq} = 12^{lit}$) + $2Br^2$ ($15^{gr} = 1^{lit}$), à 13°.... $+31^{Cal},69$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Pyrocatéchine.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	
2...	$1^{gr},5766 (300^{cc})$	$4^{gr},58 (300^{cc})$	12°,99	0°,75	$+31^{Cal},688$

Avec Br^4 la disparition du brome libre a exigé vingt-deux minutes.

3° $C^{12}H^6O^4$($1^{éq} = 12^{lit}$) + $3Br^2$ ($23^{gr} = 1^{lit}$), à 13°... $+43^{Cal},60$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Pyrocatéchine.	Brome.	Temp. initiale.	Éléva-tion.	
3...	$1^{gr},5766$(300^{cc})	$6^{gr},88$(300^{cc})	12°,99	1°,032	$+43^{Cal},603$

Avec Br^6 l'action du brome a duré cinquante minutes. Le liquide noircit ensuite, en absorbant l'oxygène de l'air. En raison de ces circonstances, les chiffres ci-dessus ne peuvent être regardés que comme approximatifs.

Les résultats qui viennent d'être exposés établissent une différence profonde entre les oxyphénols isomères. Cependant on observe ce caractère commun, que la chaleur dégagée est progressive avec la pyrocatéchine, comme avec la résorcine et le pyrogallol.

La chaleur dégagée par une même dose de brome avec la pyrocatéchine n'est guère que les deux tiers du chiffre observé avec la résorcine et l'orcine, relation qui se retrouve d'ailleurs avec le pyrogallol et la phloroglucine, comme il sera dit tout à l'heure.

L'hydroquinon se comporte d'une façon plus différente encore.

IV. — *Hydroquinon*, $C^{12}H^6O^4 = 110^{gr}$.

On a opéré avec des équivalents de brome multiples les uns des autres. Voici les résultats observés :

1° $C^{12}H^6O^4$($1^{éq} = 12^{lit}$) + Br^2($24^{gr} = 1^{lit}$), à 12°,21. $+12^{Cal},21$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Hydroquinon.	Brome.	Temp. initiale.	Éléva-tion.	
1....	$4^{gr},95$(300^{cc})	$7^{gr},2$(300^{cc})	12°,194	0°,907	$+12^{Cal},206$

2° $C^{12}H^6O^4$($1^{éq} = 12^{lit}$) + $2Br^2$($24^{gr} = 1^{lit}$), à 10°,5.. $+13^{Cal},60$

Avec Br^2, le brome disparaît aussitôt, l'odeur du quinon se manifeste; puis, après quelques minutes, il se précipite du quinon vert, indice d'une réaction complexe.

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Hydroquinon.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	
2...	$2^{gr},4383 (300^{cc})$	$7^{gr},1 (300^{cc})$	$10^{\circ},547$	$0^{\circ},498$	$+13^{Cal},605$

Avec Br^4, il reste d'abord du brome libre, et il ne se forme pas de précipité immédiat. Mais, au bout de quelques jours, apparaît un précipité jaune et cristallin, formé par un produit bromé (quinon bromé probablement).

3° $C^{12}H^6O^4 (1^{éq} = 12^{lit}) + 3Br^2 (24^{gr} = 1^{lit})$, à $10^{\circ},5$. . $+14^{Cal},21$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Hydroquinon.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	
3...	$1^{gr},6262 (300^{cc})$	$7^{gr},1 (300^{cc})$	$10^{\circ},467$	$0^{\circ},347$	$+14^{Cal},213$

Il reste du brome libre, et il ne se forme pas de précipité immédiat : mais le précipité apparaît après quelques jours, comme ci-dessus.

On a encore opéré en présence d'un alcali, c'est-à-dire

$(C^{12}H^6O^4 + 2NaO)$ dissous $+ 3Br^2$ dissous, à 11°.. $+25^{Cal},56$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Hydroquinon.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	
4...	$1^{gr},7417 (300^{cc})$	$7^{gr}1 (300^{cc})$	$10^{\circ},76$	$0^{\circ},668$	$+25^{Cal},548$

Ce chiffre donnerait pour la réaction du brome sur l'hydroquinon, indépendamment de l'alcali :

$$+25,6 + 14,4 - 27,6 = +12^{Cal},4;$$

valeur peu éloignée des précédentes.

4° $C^{12}H^6O^4 (1^{éq} = 12^{lit}) + 4Br^2 (24^{gr} = 1^{lit})$, à $10^{\circ},5$. . $+14^{Cal},59$

Numéro d'ordre	Hydroquinon.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	
4...	$1^{gr},2192 (300^{cc})$	$7^{gr},1 (300^{cc})$	$10°,515$	$0°,267$	$+14^{Cal},587$

Il reste un excès de brome, sans précipité immédiat; mais celui-ci apparaît au bout de quelques jours.

Ces résultats montrent que l'hydroquinon se comporte tout autrement que ses isomères, la résorcine et la pyrocatéchine : il ne fournit pas, du moins immédiatement, de produit tribromé. Cependant la réaction, quoique complexe, semble répondre dans tous les cas, et quelle que soit la quantité de brome, à un phénomène fondamental prépondérant : il s'agit sans doute de la séparation de 2 équivalents d'hydrogène, avec production de quinon,

$$C^{12}H^{6}O^{4} + Br^{2} = C^{12}H^{4}O^{4} + 2HBr.$$

Ce phénomène répondrait dès lors (tout dissous) à un dégagement de chaleur voisin de $+14^{Cal}$;

Il en résulterait, pour la combinaison de l'hydrogène et du quinon, dans l'état dissous,

$$C^{12}H^{4}O^{4} + H^{2} = C^{12}H^{6}O^{4} \ldots\ldots \quad +43^{Cal} \text{ environ.}$$

Ce chiffre ne varie pas, si l'on envisage les deux corps dans l'état solide, les chaleurs de dissolution des deux composés étant à peu près les mêmes.

Nous signalons ces chiffres sans y insister pour le moment, la réaction demandant une étude plus complète. Disons seulement que la chaleur dégagée dans l'union de l'hydrogène et du quinon serait supérieure à la chaleur de combinaison de l'aldéhyde éthylique avec l'hydrogène pour former l'alcool ordinaire, les deux corps pris à l'état liquide, soit : $+28^{Cal}$.

Les réactions de la série de l'hydroquinon offrent une riche moisson aux expériences thermochimiques : mais chacune d'elles réclame un examen spécial et approfondi. Nous en poursuivons l'examen.

Venons maintenant aux phénols triatomiques, la phloroglucine et le pyrogallol.

V. — *Phloroglucine*, $C^{12}H^6O^6 = 126^{gr}$.

$C^{12}H^6O^6(1^{éq} = 15^{lit}) + 3Br^2(25^{gr} = 1^{lit})$
$= 3HBr$ dissous $+ C^{12}H^3Br^3O^6$ précipité.

Cette réaction donne naissance à un dérivé tribromé, semblable à la tribromorésorcine. Elle dégage : $+ 61^{Cal},82$.

Voici le détail des expériences :

Numéros d'ordre.	Phloroglucine.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	gr	o	o	Cal	min.
1....	2,7675 (300cc)	8,2 (300cc)	11,52	1,743	61,786	13
2....	2,4741 (300cc)	7,4 (300cc)	14,16	1,565	62,054	8
3....	2,4741 (300cc)	7,4 (300cc)	13,875	1,560	61,856	8
4....	1,6494 (300cc)	4,9 (200cc)	13,65	1,24	61,573	7
		Moyenne..	13°,3		$+61^{Cal},817$	

On a négligé la chaleur de dissolution d'une petite quantité du dérivé.

Comme contrôle, on a dosé, par l'azotate d'argent, l'acide bromhydrique dissous dans la liqueur. On a trouvé : $4^{gr},145$; théorie 4,151.

Le nombre thermique observé est plus faible qu'avec la résorcine, corps congénère avec la phloroglucine, laquelle est déjà surpassée à cet égard par le phénol.

Il semble donc que la chaleur dégagée diminue en raison inverse du degré de l'atomicité des phénols analogues, tout en conservant des valeurs voisines dans les trois cas.

VI. — *Pyrogallol*, $C^{12}H^6O^6 = 126^{gr}$.

Nous avons opéré avec des équivalents de brome multiples les uns des autres. Voici les résultats :

1° $C^{12}H^6O^6(1^{éq} = 12^{lit}) + Br^2(8^{gr} = 1^{lit})$
a dégagé, à 12°,7 .... $+ 22^{Cal},42$

Voici le détail de cette expérience :

Numéro d'ordre.	Pyrogallol.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
1.....	$1^{gr},8375 (300^{cc})$	$2^{gr},33 (300^{cc})$	$12^{\circ},73$	$0^{\circ},54$	$+22^{Cal},423$

Le brome est absorbé instantanément. Tout demeure dissous. La liqueur, exposée à l'air, se colore de plus en plus.

2° $C^{12}H^{6}O^{6} (1^{éq} = 12^{lit}) + 2Br^{2} (15^{gr} = 1^{lit})$
a dégagé, à $12^{\circ},9$.................. $+43^{Cal},81$

Numéro d'ordre.	Pyrogallol.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
2...	$1^{gr},8375 (300^{cc})$	$4^{gr},66 (300^{cc})$	$12^{\circ},88$	$1^{\circ},055$	$+43^{Cal},808$

Mêmes observations que ci-dessus, relativement à l'action du brome et à l'état de la liqueur.

3° $C^{12}H^{6}O^{6} (1^{éq} = 12^{lit}) + 3Br^{2} (23^{gr} = 1^{lit})$
a dégagé, à $13^{\circ},4$.................. $+61^{Cal},17$

Numéro d'ordre.	Pyrogallol.	Brome.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
3......	$1^{gr},8375 (300^{cc})$	$7^{gr} (300^{cc})$	$13^{\circ},38$	$1^{\circ},473$	$+61^{Cal},166$

Le brome ne disparaît qu'après six minutes ; la liqueur, décolorée aux premiers moments, se recolore à l'air. Tout demeure dissous.

Ces chiffres donnent un résultat final analogue aux autres phénols ; ils manifestent aussi un dégagement de chaleur à peu près proportionnel à la dose de brome employé. Mais la nature des produits n'est pas définie avec certitude, tout demeurant dissous. Aussi les donnons-nous seulement comme une première indication.

En tout cas, ils mettent en évidence l'analogie du pyrogallol avec la phloroglucine, relativement à l'action du

brome. Ces deux phénols triatomiques, le second en particulier, se comportent comme la résorcine et l'orcine, et comme le phénol normal lui-même. Tous ces phénols sont donc comparables entre eux.

Au contraire, la pyrocatéchine se comporte différemment. Si le dégagement de chaleur, toujours proportionnel au nombre d'équivalents de brome, indique encore une substitution progressive, allant au moins jusqu'à la substitution tribromée; par contre, la chaleur dégagée dans chaque substitution est seulement les deux tiers de la chaleur développée avec le phénol normal et avec les phénols polyatomiques congénères.

Enfin, l'hydroquinon se comporte d'une façon tout à fait spéciale; l'action immédiate du brome paraît s'arrêter à l'élimination simple de deux équivalents d'hydrogène sous forme d'acide bromhydrique et elle donne lieu à la formation de cet aldéhyde, d'un caractère singulier, que l'on appelle le *quinon*. C'est sur le quinon que s'exerce l'action ultérieure d'un excès de brome, mais d'une façon incomparablement plus lente.

Les résultats qui viennent d'être exposés manifestent la diversité de réactions et d'affinités des divers oxyphénols isomères et jettent, dès à présent, un jour nouveau sur leur constitution. Lorsqu'ils auront été étendus et développés par l'étude d'un certain nombre de phénols homologues, ils permettront, sans aucun doute, de formuler des caractères nouveaux, thermiques et chimiques, propres à définir les divers groupes isomères de la série aromatique.

ACTION DE L'ÉTHER CHLOROXYCARBONIQUE SUR LE CYANATE DE POTASSE (¹);

Par MM. WURTZ et HENNINGER.

On chauffe au bain-marie au réfrigérant ascendant 25^{gr} de cyanate de potasse finement pulvérisé avec 33^{gr} d'éther chloroxycarbonique ; le réfrigérant est terminé de façon à empêcher la rentrée de l'humidité. On maintient tout d'abord la température à 60°, pour prévenir une réaction trop violente qui donnerait naissance à des produits bruns ; puis, après vingt-quatre heures, on élève la température à 100° ; l'opération exige de quatre à cinq jours. Même après ce laps de temps, il reste encore de l'éther chloroxycarbonique et du cyanate de potasse qui n'ont pas réagi. On observe en même temps un dégagement gazeux ; les gaz recueillis dans des opérations faites en vases clos ont été examinés ; ils sont formés pour la plus grande partie d'acide carbonique, mélangé de petites proportions d'oxyde de carbone et de chlorure d'éthyle.

Après quatre ou cinq jours, le contenu du ballon est coloré en jaune : on distille dans le vide l'excès d'éther chloroxycarbonique et l'on reprend le résidu par l'éther ordinaire qui laisse à l'état insoluble du cyanate de potasse, du chlorure de potassium et une petite quantité de

(¹) Ce Travail a été fait pour la plus grande partie en 1875. Les auteurs en avaient retardé la publication, parce qu'ils avaient l'intention de le compléter sur divers points. Après la mort de M. Wurtz, M. Henninger a repris cette étude et en a fait connaître les résultats principaux au Congrès de 1884 de l'Association française pour l'avancement des Sciences. Il était sur le point de publier le Mémoire quand la mort est venue le frapper à son tour. La présente Note a été rédigée d'après les indications éparses dans divers cahiers d'expériences de M. Henninger.

cyanurate. La solution éthérée est distillée au bain-marie; elle laisse un résidu jaune sirupeux qui cristallise au bout de quelque temps; les cristaux sont purifiés par compression et par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi un corps fusible à 118°-119° : *le cyanate de carboxéthyle* qui répond à la formule

$$C^4H^5AzO^3 = Az \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO - OC^2H^5, \end{matrix}$$

ou plutôt à un polymère

$$3\,C^4H^5AzO^3 = C^{12}H^{15}Az^3O^9.$$

La réaction se passe dans le même sens, si l'on chauffe le cyanate de potasse et l'éther chloroxycarbonique en présence d'éther anhydre; seulement il se forme en outre une petite quantité d'un corps fusible à 107°, $C^{10}H^{15}Az^3O^7$, difficile à séparer du premier, mais qu'on obtient facilement dans d'autres conditions.

Si l'on emploie de l'éther aqueux, on constate, une fois la réaction terminée et l'éther chassé par distillation, que le résidu est sirupeux et ne cristallise que dans un mélange réfrigérant. Ce résidu est un mélange de deux corps, le corps $C^{10}H^{15}Az^3O^7$, fusible à 107°, et un corps $C^6H^{11}AzO^4$, la carboxyluréthane, fusible à 49°-50°. Pour les séparer, on épuise la masse par l'eau froide à plusieurs reprises : la portion insoluble, qui cristallise après quelques jours, est purifiée par expression et par plusieurs cristallisations dans l'alcool, jusqu'à ce que son point de fusion soit constant à 107°. Quant à la solution aqueuse, on l'évapore au bain-marie; elle laisse déposer d'abord, en petite quantité, une huile jaunâtre, qui cristallise, au bout de quelque temps, en lamelles nacrées fondant à 170°; ce corps n'a pas été examiné. La solution aqueuse laisse ensuite déposer des prismes striés, ressemblant aux

cristaux d'urée et principalement formés du corps fusible à 49-50° ; enfin les dernières eaux-mères fournissent un nouveau dépôt, mélange du corps précédent et du corps $C^{10}H^{15}Az^3O^7$, fusible à 107°. On peut les séparer complètement par de nouvelles cristallisations dans l'eau ; mais il est plus facile d'obtenir le corps $C^6H^{11}AzO^4$, fusible à 49°-50°, en distillant dans le vide le résidu total de l'évaporation de la solution aqueuse ; le corps $C^6H^{11}AzO^4$ passe à 144°-145°, sous une pression de 20^{mm}.

Dans une préparation, où l'on avait chauffé plus longtemps, pendant cinq jours, on a aussi obtenu un nouveau corps fusible à 123° et renfermant $C^{11}H^{15}Az^3O^7$.

Enfin, quand on chauffe en vase clos à une température élevée (200°) le mélange d'éther chloroxycarbonique et de cyanate de potasse, le seul produit de la réaction est un corps cristallisé en belles aiguilles prismatiques, fondant à 94°-95°, présentant les propriétés et la composition de l'éther cyanurique $(CO\,Az\,C^2H^5)^3$.

Analyse.

Matière	0,2254
Acide carbonique	0,4175
Eau	0.1473

	Trouvé.	Calculé. $(CO\,Az\,C^2H^5)^3$.
C	50,31	50,70
H	7,25	7,00
Az	»	19,77

L'action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potasse fournit donc la série de corps suivants :

$C^{12}H^{15}Az^3O^9 = 3\,C^4H^5AzO^3$	fusible à	118°-119°,
$C^{11}H^{15}Az^3O^7$	»	123°,
$C^{10}H^{15}Az^3O^5$	»	107°,
$C^6H^{11}AzO^4$	»	49°-50°.

Cyanate de carboxéthyle. — Ce corps, fusible à 118°-119°, est en belles lames rhombiques, incolores, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant. L'eau ne le dissout qu'en petite quantité, l'éther en forte proportion ; il est encore plus soluble dans le chloroforme.

Sa composition est représentée par la formule simple

$$C^4H^5AzO^3 = Az \begin{cases} = CO \\ - CO\text{-}OC^2H^5, \end{cases}$$

qui en fait un cyanate de carboxéthyle.

Analyses :

I.	Matière	0,2186
	Acide carbonique	0,3388
	Eau	0,0911
II.	Matière	0,2437
	Acide carbonique	0,3780
	Eau	0,1046
III.	Matière	0,2208
	Azote, $24^{cc},2$ à $763^{mm},5$ et $15°,2$.	
IV.	Matière	0,2498
	Azote, $26^{cc},4$ à 756^{mm} et $9°,4$.	

	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	Calculé $C^4H^5AzO^3$.
Carbone	42,27	42,30	»	»	41,74
Hydrogène	4,62	4,77	»	»	4,34
Azote	»	»	12,88	12,62	12,17
Oxygène	»	»	»	»	41,74
					100,00

Mais, d'après ses réactions et d'après la composition des autres corps qui se forment avec l'éther chloroxycar-

bonique et le cyanate de potasse, il doit être représenté par une formule triple et considéré comme un cyanurate

$$C^{12}H^{15}Az^3O^9 = 3\,Az \begin{cases} CO \\ CO\cdot OC^2H^5 \end{cases}$$

Chauffé à 100° avec de l'eau, ou soumis à la distillation, il se transforme en éther cyanurique, en perdant de l'acide carbonique :

$$\underbrace{C^{12}H^{15}Az^3O^9}_{\text{Cyanurate de carboxéthyle.}} = 3\,CO^2 + \underbrace{C^9H^{15}Az^3O^3}_{\text{Ether cyanurique.}}$$

Corps $C^{11}H^{15}Az^3O^7$. — Il fond à 123° ; il ressemble au précédent, mais cristallise en formes plus compactes.

Analyse.

I.	Matière	0,2706
	Acide carbonique	0,4392
	Eau	0,1266
II.	Matière	0,3021
	Azote 37^{cc}, 4 à 766^{mm} et 22°.	

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé $C^{11}H^{15}Az^3O^7$.
Carbone	44,20	»	43,85
Hydrogène	5,18	»	4,98
Azote	»	14,13	13,95
Oxygène	»	»	37,22
			100,00

Ce corps, qui renferme CO^2 de moins que le précédent, peut être considéré comme une combinaison de 2^{mol} de cyanate de carboxéthyle et de 1^{mol} d'éther cyanique, présentant la même condensation que l'éther cyanurique

$$C^{11}H^{15}Az^3O^7 = (C^4H^5AzO^3)^2 + C^3H^5AzO.$$

Distillé, il perd 2^{mol} d'acide carbonique et se convertit en éther cyanurique.

On peut le considérer comme un *cyanurate éthyl-di-carboxéthylique :* il représente, en effet, l'acide cyanurique dont 1^{at} d'hydrogène est remplacé par C^2H^5, et 2^{at} par deux groupes $CO\text{-}OC^2H^5$.

Corps $C^{10}H^{15}Az^3O^5$. — C'est le corps fusible à 107° ; il est en aiguilles enchevêtrées ou groupées en sphères : à l'état sec, il constitue une masse cotonneuse.

Analyse.

I.	Matière	0,2578
	Acide carbonique	0,4929
	Eau	0,1971
II.	Matière	0,1761
	Acide carbonique	1,3028
	Eau	0,0954
III.	Matière	0,2264
	Acide carbonique	0,3897
	Eau	0,1226
IV.	Matière	0,223
	Azote	30^{cc},2
	Pression	764^{mm},2
	Température	8°
V.	Matière	0,2964
	Azote	42^{cc},3
	Pression	762^{mm},6
	Température	21°
VI.	Matière	0,2608
	Azote	35^{cc},3
	Pression	761^{mm},6
	Température	11°,7

	Trouvé.						Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C^{10}H^{15}Az^3O^5$
Carbone...	46,71	46,88	46,95	»	»	»	46,69
Hydrogène.	6,09	6,01	6,02	»	»	»	5,84
Azote.....	»	»	»	16,45	16,30	16,12	16,34
Oxygène...	»	»	»	»	»	»	31,18
							100,00

Ce corps, comme on le voit, diffère des précédents par CO^2 et peut être considéré comme une combinaison de 1^{mol} de cyanate carboxéthylique et de 2^{mol} de cyanate d'éthyle

$$C^{10}H^{15}Az^3O^5 = C^4H^5Az^5O^3, 2(C^3H^5AzO):$$

c'est un *cyanurate diéthyl-carboxéthylique*. Par l'action de la chaleur, il perd, comme les précédents, de l'acide carbonique et fournit de l'éther cyanurique.

Les trois corps forment avec l'éther cyanurique une série continue différant par nCO^2, et leur existence est une preuve en faveur de la formule triple adoptée pour l'acide cyanurique :

Cyanurate tricarboxéthylique........	$C^{12}H^{15}Az^3O^9$
Cyanurate éthyl-dicarboxéthylique ...	$C^{11}H^{15}Az^3O^7$
Cyanurate diéthyl-carboxéthylique...	$C^{10}H^{15}Az^3O^5$
Cyanurate triéthylique.............	$C^9H^{15}Az^3O^3$

Carboxéthyl-uréthane $C^6H^{11}AzO^4$. — C'est le corps fusible à 49°-50° qui s'obtient dans l'action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potasse en présence de l'éther aqueux. Il est en longs prismes ressemblant aux cristaux de nitre ou d'urée, et fond à 49°-50°, bout à 226° sans décomposition, sous une pression de 760^{mm}, et à 144°-145°, sous une pression de 20^{mm}.

Il appartient à une autre série que les corps précédents et constitue le carboxéthyl-uréthane; il résulte de l'action

de l'alcool contenu dans l'éther ordinaire sur le cyanate carboxéthylique :

$$Az\begin{cases}CO\\CO\text{-}OC^2H^5\end{cases} + C^2H^5OH = AzH\begin{cases}CO\text{-}OC^2H^5\\CO\text{-}OC^2H^5\end{cases},$$

Carboxéthyl-uréthane.

de même que l'éthyl-uréthane se forme dans l'action de l'alcool sur le cyanate d'éthyle (Wurtz) :

$$CO\begin{cases}Az\\C^2H^5\end{cases} + C^2H^5\text{-}OH = CO\begin{cases}AzH\text{-}C^2H^5\\OC^2H^5\end{cases},$$

Cyanate d'éthyle. — Éthyl-uréthane.

Analyses.

I.	Matière	0,2390
	Acide carbonique	0,3924
	Eau	0,1521
II.	Matière	0,2284
	Acide carbonique	0,3729
	Eau	0,1468
III.	Matière	0,2388
	Acide carbonique	0,3933
	Eau	0,1474
IV.	Matière	0,2754
	Azote	21cc,6
	Pression	763mm
	Température	18°,7
V.	Matière	0,3148
	Azote	26cc,3
	Pression	760mm
	Température	22°

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^6H^{11}AzO^6$.
Carbone...	44,78	44,52	44,91	»	»	44,72
Hydrogène.	7,06	7,14	6,86	»	»	6,83
Azote.....	»	»	»	9,06	8,73	8,70
Oxygène...	»	»	»	»	»	39,75
						100,00

L'action de l'alcool contenu dans l'éther aqueux est démontrée par ce fait que, si l'on chauffe un mélange d'alcool absolu, d'éther chloroxycarbonique et de cyanate de potasse, la carboxyl-uréthane est le *seul produit de la réaction*.

La constitution de ce corps est mise en évidence par un autre mode de formation et par ses réactions. En effet, il prend naissance quand on chauffe en vase clos de l'uréthane avec de l'éther chloroxycarbonique à 115°-120°, pendant vingt heures (24gr d'uréthane et 34gr d'éther chloroxycarbonique). Il se forme en même temps beaucoup d'acide carbonique et de chlorure d'éthyle qu'on laisse échapper en ouvrant les tubes de temps en temps : on épuise par l'éther, qui laisse 4gr,50 de chlorhydrate d'ammoniaque, on chasse l'éther ordinaire et l'on distille dans le vide. On recueille d'abord un peu de carbonate d'éthyle, entre 90° et 110°, une quantité notable d'uréthane non attaquée, entre 110° et 120° de nouvelle uréthane, entre 120° et 140° un liquide oléagineux qui ne se solidifie pas après deux mois, et entre 140° et 150° un liquide oléagineux laissant déposer des cristaux, que l'on purifie par compression et par cristallisation dans l'alcool, et qui ont été identifiés avec la carboxéthyl-uréthane par leur aspect, leur point de fusion et leur composition.

Analyses.

I.	Matière	0,2516
	Acide carbonique	0,4071
	Eau	0,1531
II.	Matière	0,2280
	Azote	$22^{cc},6$
	Pression	$765^{mm},8$
	Température	21°.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone	44,13	»	44,73
Hydrogène	6,80	»	6,83
Azote	»	8,99	8,70
Oxygène	»	»	39,75
			100,00

De plus, la carboxéthyl-uréthane, traitée par l'ammoniaque aqueuse à 100°, se dédouble nettement en alcool et en biuret fusible à 190°.

$$AzH\left\langle\begin{matrix} CO\text{-}OC^2H^5 \\ CO\text{-}OC^2H^5 \end{matrix}\right. + 2AzH^3 = 2C^2H^5,OH + AzH\left\langle\begin{matrix} CO\text{-}AzH^2 \\ CO\text{-}AzH^2 \end{matrix}\right.,$$

Carboxéthyl-uréthane. Biuret.

Elle se comporte comme une imide et donne un sel d'argent cristallisé en cubes $C^6H^{10}AzO^4Ag$, qui s'altère lentement à 100°, en noircissant.

Analyses.

I.	Matière	0,280
	Argent	0,1102
II.	Matière	0,3112
	Argent	0,1216

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé. $C^5H^{10}AzO^4Ag$.
Argent	39,08	39,07	40,29

La carboxéthyl-uréthane chauffée avec de l'éther chloroxycarbonique n'est pas modifiée.

Les relations de ce corps avec le biuret et l'éther allophanique sont analogues avec celles du carbonate d'éthyle avec l'urée et l'uréthane.

$$\underbrace{AzH\begin{cases}CO\text{-}AzH^2\\CO\text{-}AzH^2\end{cases}}_{\text{Biuret.}},\quad \underbrace{AzH\begin{cases}CO\text{-}AzH^2\\CO\text{-}OC^2H^5\end{cases}}_{\text{Éther allophanique.}},\quad \underbrace{AzH\begin{cases}CO\text{-}OC^2H^5\\CO\text{-}OC^2H^5\end{cases}}_{\text{Carboxéthyl-uréthane.}}$$

$$\underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}_{\text{Urée.}},\quad \underbrace{CO\begin{cases}AzH^2\\OC^2H^5\end{cases}}_{\text{Uréthane.}},\quad \underbrace{CO\begin{cases}OC^2H^5\\CO^2H^5\end{cases}}_{\text{Carbonate d'éthyle.}}$$

La carboxéthyl-uréthane est analogue au corps obtenu par M. Salomon (¹) en faisant réagir le chlorure d'éthyloxalyle sur l'uréthane et qui renferme

$$AzH\begin{cases}CO\text{-}CO\text{-}OC^2H^5\\CO\text{-}OC^2H^5\end{cases}.$$

SUR L'ABSORPTION DU CHLORE PAR LE CHARBON ET SUR SA COMBINAISON AVEC L'HYDROGÈNE;

PAR MM. BERTHELOT ET GUNTZ.

M. Melsens, lors de son dernier séjour à Paris, appela notre attention sur une formation d'acide chlorhydrique,

(¹) *Journ. für prakt., Chem.*, nouvelle série, t. IX, p. 290.

accompagnée d'absorption de chaleur, qu'il avait eu occasion d'observer. C'était en saturant au moyen du chlore gazeux le charbon de bois purifié, puis en faisant agir sur le système l'hydrogène gazeux : condition dans laquelle il se forme immédiatement de l'acide chlorhydrique. Or, circonstance paradoxale, cette combinaison est accompagnée d'un refroidissement. Nous avons répété cette expérience dans le calorimètre, en en analysant soigneusement les conditions; celles-ci donnent, comme on va le voir, l'explication de l'anomalie.

Mesurons d'abord la chaleur dégagée par l'absorption initiale du chlore.

Nous avons commencé par préparer du carbone pur, afin d'éliminer toute réaction chimique étrangère au phénomène principal.

A cette fin, nous avons pris de la braise de boulanger lavée d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure et séchée; nous en avons rempli un grand creuset de porcelaine, troué par le fond et entouré d'un creuset de terre, également troué. Le tout a été chauffé au rouge vif, pendant qu'on y faisait passer un courant de chlore sec et pur. On a laissé refroidir dans le chlore jusqu'au-dessous du rouge, puis on a fait passer au travers du charbon, pendant la dernière période du refroidissement, un courant d'azote sec, bien exempt d'oxygène, de façon à éliminer le chlore renfermé dans les pores du charbon. Celui-ci a été introduit aussitôt dans un grand flacon et mis en réserve.

Le récipient destiné à exécuter les expériences calorimétriques est un cylindre de verre en forme de bouteille, dont le goulot est pourvu d'un bouchon rodé à l'émeri, percé d'un trou central et pourvu d'un robinet de verre, le tout soudé avec un tube qui amène le chlore. A la partie inférieure du cylindre est soudé l'orifice d'un serpentin

étroit, qui circule tout autour du cylindre et finit par déboucher au dehors, à la partie supérieure. Cette disposition, déjà employée par l'un de nous dans un grand nombre d'expériences, se prête très bien aux mesures calorimétriques faites sur les gaz, tout le cylindre étant tenu immergé dans notre calorimètre ordinaire.

Le cylindre est pesé à l'avance d'abord vide d'air, puis on le remplit de charbon, purifié et sec, on y fait de nouveau le vide (à $0^{m},002$ de mercure) et on le pèse une seconde fois : la différence avec la première pesée donne le poids du carbone (20 à 25^{gr} dans nos essais).

On immerge l'appareil dans le calorimètre et, quand l'équilibre de température est établi, on fait arriver le chlore dans le cylindre, à l'aide d'un jeu de robinets. La saturation s'opère. On mesure la chaleur dégagée; au bout de quelques minutes on ferme les robinets.

La pesée ultérieure du cylindre donne le poids total du chlore qu'il renferme ($2^{gr},397$ dans une expérience). Ce chlore se trouve en partie libre dans les espaces qui entourent le charbon, en partie condensé dans le charbon lui-même.

Pour faire le départ de ces deux quantités, on admet que le charbon possède la densité déterminée par les auteurs : soit 1,57; on en déduit son volume ($13^{cc},93$ dans une expérience), et l'on admet que le surplus des espaces vides contient du chlore gazeux, sous une pression et à une température connues. Ce poids de chlore ($0^{gr},517$ par exemple), retranché du poids total, fournit par différence le poids réellement condensé dans le charbon : soit $1^{gr},880$ dans l'expérience ci-dessus.

Le dernier poids est comparé à la chaleur récoltée dans le calorimètre et l'on en déduit la chaleur dégagée par un équivalent de chlore, soit $35^{gr},5$, condensé par le charbon.

On a obtenu ainsi :

	Cal
Première expérience......	+6,81
Deuxième expérience.....	+6,74
Moyenne....	$+6^{Cal},78$

Soit pour $Cl^2 = 71^{gr}$: $+13^{Cal},57$.

Ce chiffre est à peu près double des chaleurs de vaporisation du brome : +7,2 pour Br^2, et de l'iode : +6,0 pour I^2 ; chaleurs qui ne doivent pas beaucoup différer de la chaleur de vaporisation du chlore.

La condensation du chlore par le charbon dégagerait donc beaucoup plus de chaleur que sa liquéfaction ; résultat conforme d'ailleurs aux comparaisons analogues exécutées sur le gaz ammoniac, le gaz sulfureux, le protoxyde d'azote.

Cependant le chiffre 6,78 demeure fort au-dessous de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique ($+22^{Cal},0$). Ce n'est donc pas par la condensation préalable du chlore sur le charbon et par la perte d'énergie correspondante que l'on peut expliquer le froid observé dans l'expérience de M. Melsens.

Pour nous en rendre compte, nous avons répété celle-ci dans le calorimètre, en mesurant la chaleur mise en jeu durant ses diverses phases et en faisant l'analyse des gaz dégagés pendant la réaction de l'hydrogène sur le charbon chargé de chlore. A cette fin, nous avons dirigé les gaz qui sortaient du calorimètre dans la potasse étendue et nous y avons dosé :

1° Le chlore oxydant, répondant au chlore libre ;

2° Le chlore total (après réduction), lequel est la somme du chlore libre et du chlore de l'acide chlorhydrique.

On a retranché du premier un poids répondant au chlore libre, extérieur au charbon, qui remplissait le cylindre.

En fait, si l'on dirige de l'hydrogène pur et sec sur le charbon chargé de chlore, il se produit de l'acide chlorhydrique ; quoique la production en soit plus lente que les

fumées épaisses, produites par les gaz rejetés au dehors, ne porteraient à le croire. En même temps il se produit un abaissement de température, conformément aux indications de M. Melsens.

L'analyse des gaz indique la raison de cette anomalie. En effet, ces gaz ne sont pas constitués uniquement par l'acide chlorhydrique pur ou mêlé d'hydrogène; mais ils renferment aussi une dose considérable de chlore, vaporisée à la faveur des autres gaz : or c'est la vaporisation de ce gaz qui produit une absorption de chaleur, supérieure au dégagement résultant de la formation de l'acide chlorhydrique.

En fait, nous avons trouvé, dans une de nos expériences et par l'analyse complète des produits, que, pour un volume de chlore combiné à l'hydrogène, il y avait 7 volumes du premier gaz, vaporisés tant dans l'acide chlorhydrique formé que dans l'hydrogène excédant.

Or, d'une part, la combinaison de 1 équivalent de chlore condensé sur le charbon a dû dégager :

$$+22,0-6,8=+15^{Cal},2;$$

d'autre part, la vaporisation de 7 équivalents a dû absorber $-47^{Cal},6$.

La résultante des deux effets est

$$-47,6+15,2=-32^{Cal},4;$$

chiffre qui s'accorde en effet avec ceux de nos expériences.

En résumé, dans cette réaction, comme dans toutes les réactions endothermiques, l'absorption de chaleur résulte, non de l'action chimique proprement dite, mais de l'intervention d'une énergie étrangère, et même, dans le cas présent, indépendante de la réaction proprement dite : nous voulons dire la vaporisation simultanée du chlore condensé sur le charbon.

NOTE AU SUJET D'UN MÉMOIRE DE M. LAGARDE (¹);

PAR M. E. WIEDEMANN.

Dans un travail très intéressant qui lui a coûté beaucoup de peine, M. Lagarde a étudié quantitativement le spectre de l'hydrogène : il a déterminé l'intensité relative des raies qui le composent, en faisant varier d'une part la pression et d'autre part l'intensité des décharges qui le produisent.

Malheureusement, il admet comme source d'électricité la bobine d'induction, et, pour cette raison, ses résultats numériques n'ont pas de signification précise : ils ne peuvent que donner une idée générale des phénomènes.

Je ne me serais pas permis de faire la critique de ses résultats, s'il n'avait pas cité lui-même mes considérations contre l'emploi de la bobine, sans toutefois y avoir égard. On sait qu'une décharge de bobine est un phénomène extrêmement complexe : une décharge principale y est suivie d'une série de décharges partielles dont l'intensité décroît.

Si l'on fait usage de la bobine pour produire des spectres, l'intensité et le caractère de ceux-ci changent pour chacune des décharges partielles, et il peut même se faire que l'une de ces décharges produise un spectre à raies, tandis qu'une autre donne lieu à un spectre à bandes.

L'effet est même encore plus complexe : ce n'est pas la somme des impressions que l'on observe, parce que la diminution de l'irritabilité visuelle avec le temps se fait sentir d'une manière très différente pour les décharges d'intensités différentes.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. IV; p. 248-370; 1885.

Le fait que les machines de Holtz sont, comme le dit M. Lagarde, d'un maniement plus difficile que les bobines, n'est pas pour moi une raison pour adopter un instrument qui donne des résultats peu définis, au lieu d'un autre plus correct.

Je me suis assuré moi-même que M. Lagarde a eu, dans ses expériences, des décharges partielles qui se sont ajoutées à un degré très marqué à la décharge principale. Je me suis fait construire un tube de mêmes dimensions que le sien. En faisant fonctionner la bobine et en examinant la décharge à l'aide d'nn miroir tournant, on voyait, non une simple raie, mais une large bande lumineuse correspondant à un grand nombre de décharges partielles.

Je voudrais, en outre, faire observer que les premières observations sur le changement dans un spectre, dans des conditions bien définies, se trouvent déjà dans mon Mémoire. J'ai traité le cas le plus simple, c'est-à-dire que j'ai déterminé l'intensité du courant qui est nécessaire pour changer les pectre à bandes en un spectre à raies. Je m'occupe maintenant de compléter ces recherches.

RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE. CHALEUR DE NEUTRALISATION DES ACIDES OXYBENZOIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET WERNER.

L'étude des phénols polyatomiques isomères nous a conduits à en manifester la diversité constitutionnelle par la mesure des chaleurs de neutralisation. En effet, les phénols obtenus par deux substitutions opérées dans une même molécule acétylénique génératrice, c'est-à-dire les dérivés qui appartiennent à la série orthobenzénique, se distinguent très nettement des phénols obtenus par deux substitutions opérées dans deux molécules acétyléniques différentes, c'est-à-dire des dérivés métabenzéniques et parabenzéniques. Ces derniers ordres de phénols répètent deux fois vis-à-vis des bases la fonction phénolique; tandis que les phénols orthobenzéniques la manifestent une fois de moins.

Nous avons cherché si cette relation pouvait être généralisée, et nous avons trouvé que les résultats obtenus sur les trois acides oxybenzoïques isomères lui sont entièrement conformes. Voici les faits:

I. — ACIDE ORTHOXYBENZOÏQUE OU SALICYLIQUE.

$C^{14}H^6O^6 = 138^{gr}$.

Fusible à 155°.

Chaleur de dissolution.

Elle se conclut des données suivantes :

$C^{14}H^6O^6$ dissous ($1^{éq} = 69^{lit}$) + NaO ($1^{éq} = 6^{lit},9$), à 10° : $+12^{Cal},91$
Acide solide + NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 10°,4 .... $+6^{Cal},56$

Si l'on néglige la chaleur de dilution, qui est très petite

dans ces conditions, on tire des chiffres ci-dessus la *chaleur de dissolution* de l'acide, vers 10° : — 6^{Cal},35.

L'un de nous avait obtenu en 1873 pour la dissolution de l'acide solide dans la soude ($NaO = 2^{lit}$), à 24° : + 5^{Cal},27. La différence avec + 6,56 s'explique par l'écart des températures, qui est de 14°.

Chaleur de neutralisation.

Nous avons fait trois séries d'expériences :

A. Acide dissous, 1 équivalent = 138^{gr} dans .... 69^{lit}
NaO, 1 équivalent dans .... 6^{lit},9

Température initiale.	I. 10°,222.	II. 10°,278.	III. 10°,065.	IV. 10°,091.
	Cal	Cal	Cal	
1er équiv.	12,880	12,804	13,034	Deux équivalents
2e équiv.	0,836	0,836	0,752	d'un seul coup.
	+13,716	+13,640	+13,786	+13^{Cal},705

Moyenne de la série A, vers 10°,2 :

	Cal
1er équivalent	+12,906
2e équivalent	+ 0,808
	+13^{Cal},714

B. Acide dissous, 1 équivalent = 138^{gr} dans...... 60^{lit}
NaO 1 équivalent dans........................ 6^{lit}

Température initiale, 12°,589.

	Cal
1er équivalent	+12,867
2e équivalent	+ 1,162
	+13^{Cal},928

C. Acide dissous, 1 équivalent dans............. 60^{lit}
NaO, 1 équivalent dans..................... 3^{lit}

Température initiale.	I. 19°,035.	II. 18°,826.	III. 18°,702.
	Cal	Cal	
1er équivalent.....	12,581	12,696	Deux équivalents
2e équivalent.....	0,669	0,669	d'un seul coup.
3e équivalent.....	0	0	
	+13,250	+13,315	+13^{Cal},440

Moyenne de la série C, vers 18°,8 :

	Cal
1er équivalent..........................	+12,613
2e équivalent..........................	+ 0,669
	+13Cal,282

Moyenne générale des trois séries, vers 14° :

1er équivalent..........................	+12Cal,80
2e équivalent..........................	+ 0Cal,68
	+13Cal,68

Ainsi, le premier équivalent d'alcali, agissant sur l'acide salicylique dissous, dégage une quantité de chaleur voisine de celle que développe l'acide acétique ou l'acide lactique.

Mais le deuxième équivalent d'alcali dégage une nouvelle quantité de chaleur avec l'acide salicylique.

Celle-ci est d'autant plus faible que la liqueur est plus diluée. Pour manifester cette dernière variation, il suffit de préparer une solution de salicylate plus concentrée : ce qui peut se faire en dissolvant dans la solution alcaline l'*acide salicylique solide*, comme l'un de nous l'avait déjà fait en 1873.

1° Acide, 13gr,8 ; température initiale, 10°,365.

	Cal	
1er équivalent...............	+6,559	NaO = 4lit
2e équivalent...............	+2,069	NaO = 2lit
	+8Cal,628	

En 1873, on avait trouvé pour le 2e équivalent d'alcali + 2,200 : ce qui concorde.

2° Acide, 5gr ; température initiale, 10°,72.

Deux équivalents...........	+8Cal,983	NaO = 2lit

(Petit excès de soude.)

Dans tous les cas, après avoir ajouté 1 équivalent de soude, on observe que le liquide obtenu est neutre au

tournesol ; mais, après le deuxième équivalent de soude, le liquide est alcalin au même réactif.

Il résulte de ces déterminations que l'acide salicylique se comporte comme un acide-alcool, conformément aux faits et à la théorie développés par l'un de nous, il y a treize ans ([1]). Jusque-là, rien de nouveau; mais ce qui suit est plus inattendu.

II. — Acide méta-oxybenzoïque

$C^{14}H^{6}O^{6} = 138^{gr}$.

Point de fusion........................ 194°-195°

Chaleur de dissolution.

Elle se conclut des chiffres suivants :

Acide dissous ($1^{éq} = 60^{lit}$) + NaO ($1^{éq} = 6^{lit}$), à 12° : $+13^{Cal},18$
Acide solide, 1 équivalent + NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$) :

	gr	o	Cal
1°	5,1702 (température initiale	19,12)	6,971
2°	5,1610 (»	18,74)	7,057
	Moyenne à......	18°,85	$+7^{Cal},004$

En négligeant les différences de dilution et de température, comme rentrant dans les limites d'erreur pour des solutions si étendues, on en conclut :

Chaleur de dissolution de l'acide,
vers 15° .... $+7,00 - 13,18 = -6^{Cal},18$

Chaleur de neutralisation.

Nous avons fait deux séries d'expériences :

A. Acide dissous, 1 équivalent = 138^{gr} dans 60^{lit}
NaO, 1 équivalent dans. .... 6^{lit}

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 320.
Les nombres observés avaient moins de précision que les chiffres actuels, parce qu'ils s'appliquaient à des liqueurs deux fois plus étendues.

Température initiale.	I. 11°,779	II. 11°,824	III. 12°,097	IV. 12°,520	V. 12°,051
	Cal	Cal	Cal		
1er équivalent....	13,200	13,333	13,00	Deux équivalents	
2e équivalent....	8,647	8,502	8,429	d'un seul coup.	
	21,847	21,835	21,429	21^Cal,509-21^Cal,437	

Moyenne de la série A, vers 12° :

	Cal
1er équivalent.....................	+13,177
2e équivalent.....................	+ 8,526
	+21^Cal,703

B. Acide dissous, 1 équivalent = 138gr dans 60lit
NaO, 1 équivalent dans.............. 3lit

Température initiale.	I. 16°,015	II. 16°,004	III. 15°,97
	Cal	Cal	
1er équivalent.....	12,861	12,734	Deux équiv. d'un coup.
2e équivalent....	8,334	8,067	21^Cal,067
3e équivalent....	0,696	0,696	0^Cal,705
4e équivalent....	»		
	21,891	21,497	+21^Cal,772

Moyenne de la série B, vers 16° :

	Cal
1er équivalent.....................	+12,798
2e équivalent.....................	+ 8,201
3e équivalent.....................	+ 0,696
	+21^Cal,695

Moyenne des deux séries, vers 14° :

	Cal
1er équivalent.....................	+12,99
2e équivalent.....................	+ 8,36
3e équivalent.....................	+ 0,70
	+22^Cal,05

D'après ces chiffres, le premier équivalent d'alcali dégage, avec l'acide méta-oxybenzoïque dissous, à peu près la même quantité de chaleur qu'avec l'acide orthoxyben-

zoïque et l'acide acétique, même dans des liqueurs très étendues.

Mais le deuxième équivalent d'alcali dégage une nouvelle quantité de chaleur, très notable et fort voisine de celle que développe le phénol : ce qui accuse la fonction mixte d'acide-phénol de l'acide méta-oxybenzoïque.

Le troisième équivalent d'alcali dégage encore un peu de chalenr; sans doute comme complément du second et à cause de la dissociation du phénate bibasique par l'eau.

III. — Acide para-oxybenzoïque

$C^{14}H^6O^6 = 138^{gr}$.

Fusible à 208°-210°.

Chaleur d'hydratation.

Cet acide est connu sous deux formes : à l'état d'hydrate et à l'état de corps déshydraté. Nous en avons mesuré d'abord la chaleur d'hydratation, en le dissolvant comparativement sous ses deux états dans une solution alcaline.

1° Acide déshydraté solide, $C^{14}H^6O^6 (138^{gr}) + NaO$ ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 19° ..... $+7^{Cal},27$

Voici les expériences :

	Acides.		Température initiale.
	gr	Cal	o
1	4,623	7,288	18,79
2	5,1551	7,261	19,038
Moyenne....		+7,274	18°,9

2° Acide hydraté solide : $C^{14}H^6O^6, H^2O^2 (156^{gr}) + NaO$ ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 19°,5 ..... $+5^{Cal},13$

On a opéré sur $5^{gr},45$ d'acide.

D'où il résulte, pour la chaleur d'hydratation :

$C^{14}H^6O^6 + H^2O^2$ liquide $= C^{14}H^6O^6, H^2O^2$ cristallisé. $+2^{Cal},14$

$C^{14}H^6O^6 + H^2O^2$ solide $= C^{14}H^6O^6, H^2O^2$ cristallisé. $+0^{Cal},71$

Ce calcul suppose l'identité des deux solutions. Pour la vérifier, nous avons fait les expériences suivantes :

Acide dissous (préparé avec l'acide déshydraté) ($1^{éq} = 53^{lit},5$) + NaO ($1^{éq} = 5^{lit},35$), dégage, à 13°...	$+12^{Cal},97$
Acide dissous (préparé avec l'acide hydraté) ($1^{éq} = 60^{lit}$) + NaO ($1^{éq} = 3^{lit}$), dégage, vers 13° ...	$+12^{Cal},73$
La moyenne est................................	$+12^{Cal},85$

On observe que les deux nombres sont les mêmes, dans la limite d'erreur des expériences. On en conclut que l'état des deux acides dissous, l'un à l'état d'hydrate, l'autre à l'état anhydre, est identique dès les premiers moments de la dissolution : identité qu'il convient de vérifier avec soin pour les composés organiques un peu complexes, toutes les fois qu'ils existent sous divers états initials d'hydratation.

Chaleur de dissolution.

Si l'on compare maintenant les expériences faites avec l'*acide déshydraté,* dans l'état solide et dans l'état dissous, on trouve, pour sa *chaleur de dissolution :* $-5^{Cal},58$.

En effet,

$$7,27 - 12,85 = -5^{Cal},58.$$

On trouve de même pour l'*acide hydraté, la chaleur de dissolution :* $-7^{Cal},72$.

En effet,

$$5,13 - 12,85 = -7^{Cal},72.$$

Chaleur de neutralisation.

Deux séries d'expériences, l'une faite avec l'acide déshydraté, l'autre avec l'acide hydraté :

A. Acide déshydraté, dissous, $1^{éq}$ (138^{gr})...	53500^{cc}
NaO, 1 équivalent dissous dans......	5350^{cc}

Température initiale, 13°,368.

1er équivalent........................	$12^{Cal},966$
2e équivalent........................	$9^{Cal},335$
	$+22^{Cal},301$

B. Acide hydraté, dissous, 1éq (138gr)........	60^{lit}
NaO, 1 équivalent dans..................	3^{lit}

Voici les données :

Température initiale.	I. 13°,31.	II. 13°,473.	III. 12°,88.
	Cal	Cal	
1er équivalent.	12,793	12,670	Deux équiv. d'un seul coup.
2e équivalent.	8,734	8,800	$21^{Cal},533$
3e équivalent.	0,696	0,696	$0^{Cal},696$
4e équivalent.	»	»	»
	+22,223	+22,166	$+22^{Cal},229$

Moyenne de la série, vers 13° :

	Cal
1er équivalent........................	+12,731
2e équivalent........................	+ 8,767
3e équivalent........................	+ 0,696
	$+22^{Cal},194$

Ces nombres, poussés jusqu'au 2e équivalent d'alcali, confirment l'identité des deux dissolutions préparées, l'une avec l'hydrate, l'autre avec l'acide déshydraté.

La chaleur de neutralisation de l'acide paroxybenzoïque par le premier équivalent d'alcali est sensiblement la même que celle des deux autres acides isomères et elle diffère peu de celles de l'acide acétique ou de l'acide lactique dissous.

Mais le deuxième équivalent d'alcali dégage avec l'acide para-oxybenzoïque, même dans une liqueur extrêmement étendue, une nouvelle dose de chaleur : $+8^{Cal},77$, quantité bien plus forte que celle développée par l'acide salicylique. Cette quantité obtenue par l'acide para-oxy-

benzoïque est voisine d'ailleurs de la chaleur normale développée par le phénol; précisément comme pour l'acide méta-oxybenzoïque.

Enfin la chaleur dégagée croît un peu avec un troisième équivalent de soude; toujours comme pour l'acide méta-oxybenzoïque, et sans doute pour la même raison.

Ainsi les trois acides isomères, dans l'état dissous, dégagent à peu près la même quantité de chaleur en s'unissant avec un seul équivalent d'alcali, et cette quantité répond aux acides monobasiques analogues. Leur chaleur même de dissolution dans l'eau diffère peu, étant donné surtout l'ordre de grandeur des erreurs possibles pour les liqueurs diluées fournies par des corps si peu solubles (2gr au litre environ).

Mais la diversité s'accuse pour le second équivalent d'alcali, lequel manifeste par un nouveau dégagement de chaleur la fonction phénolique, avec les acides para et méta-oxybenzoïque; tandis que la chaleur dégagée par ce 2e équivalent d'alcali est nulle ou presque insensible avec l'acide salicylique ou orthoxybenzoïque. Or cette diversité répond précisément à celle des trois oxyphénols, susceptibles d'être regardés comme les générateurs des trois acides oxybenzoïques, et elle établit pareillement la diversité thermochimique des isomères aromatiques.

DE L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE. — SUR LES ACIDES OXYBENZOIQUES ET SUR LEUR CHALEUR DE FORMATION ET DE TRANSFORMATION;

Par MM. BERTHELOT et WERNER.

1. Nous avons étudié l'action thermique et chimique d'un même réactif, le brome, sur les trois acides oxybenzoïques

isomères, acides déjà distingués par nous, à ce double point de vue, par les phénomènes de leur neutralisation. L'action du brome n'est pas moins caractéristique. En particulier, elle donne naissance, avec deux des acides oxybenzoïques, à des produits identiques : l'acide carbonique et le phénol tribromé. L'état final étant ainsi le même, il est facile de calculer la chaleur de transformation réciproque des deux isomères : problème du plus haut intérêt et qui n'avait pas encore été abordé dans la série aromatique et pour les *isoméries* dites *de position*. Il devient également facile de calculer la chaleur de formation par les éléments de ces deux acides oxybenzoïques.

Voici nos observations :

2. *Acide salicylique* (orthoxybenzoïque),

$$C^{14}H^{6}O^{6} = 138^{gr}.$$

— Deux procédés ont été employés, savoir : l'action du brome sur l'acide libre et l'action du brome sur le sel de soude de cet acide.

1° *Action du brome sur l'acide salicylique dissous.* — L'acide est dissous dans 60 litres d'eau environ, par équivalent, et le brome dans un volume d'eau moitié moindre que celui qui renferme l'acide.

La réaction est la suivante :

$$\text{Acide dissous (ortho)} + 3Br^{2}\text{ dissous}$$
$$= C^{2}O^{4}\text{ dissous} + 3HBr\text{ dissous} + C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2}\text{ précipité.}$$

L'expérience dure de trois à cinq minutes.

Quelques tâtonnements sont souvent nécessaires, à cause des pertes de brome par évaporation : on doit arriver à ajouter l'eau de brome en proportion telle, que l'iodure de potassium ne soit pas attaqué par le brome en excès et que le perchlorure de fer, d'autre part, n'accuse pas la présence de la moindre trace d'acide salicylique inaltéré.

Lorsque l'on a exécuté en été, dans le calorimètre, les

réactions où le brome intervient, il a fallu employer un petit excès d'eau de brome, le volume de celle-ci étant calculé d'après son titrage. Ces tâtonnements ne sont pas nécessaires en hiver, époque à laquelle on peut prendre la dose exacte d'eau de brome sans erreur appréciable. Ceci est le cas des quatre premières expériences ci-dessous. Au contraire, en été, si l'on prend seulement la quantité nécessaire d'eau de brome, celle-ci perd quelque chose, et il reste une partie d'acide salicylique inattaqué : ce que l'on reconnaît par le chlorure ferrique qui se colore sous l'influence de cet acide. Mais si l'on dépasse une certaine limite, c'est-à-dire si l'on emploie un peu trop de brome, il se forme un peu de tribromophénol bromé : l'iodure de potassium indique ensuite la présence de ce produit par la mise à nu de l'iode ; ce qui permet même de le doser. En raison de la grande dilution de la liqueur

(1 équivalent = 60^{lit}),

les erreurs indiquées produisent des changements très sensibles dans les résultats des expériences calorimétriques. Cependant, on a réussi à obtenir la réaction théorique nettement et dans des conditions où elle satisfaisait au double contrôle signalé.

Cinq expériences, entre 14° et 19°, ont donné, en moyenne : $+72^{Cal},12$.

Voici le détail de ces expériences :

	Acide salicylique.		Eau de brome équivalente.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur.	Durée.
	gr	cc	cc	o	o	Cal	min
1........	0,644	300	200	14,073	0,664	71,935	3,5
2........	0,805	400	200	14,248	0,696	72,253	3,5
3........	0,920	400	200	13,887	0,794	72,123	4,5
4........	0,920	400	200	13,941	0,796	72,305	4,5
5........	0,966	420	150	19,453	0,875	71,986	4,5

Moyenne (vers 14°,3)... $+72^{Cal},120$

Quatre contrôles ont été institués, souvent sur une même expérience. Voici comment on fait ces vérifications analytiques. Sitôt la réaction terminée, on jette la liqueur du calorimètre et le précipité sur un filtre taré. D'une part, après lavage et dessiccation dans le vide, on pèse le précipité et on l'analyse (par la chaux). D'autre part, dans le liquide filtré on dose l'acide bromhydrique par titrage alcalimétrique ou par l'azotate d'argent. Les numéros répondent aux expériences ci-dessus :

	Acide bromhydrique.			Précipité ($C^{12}H^3Br^3O^2$).		Brome dans le précipité pour 100.	
	Par titrage alcalimétrique.	par AgO AzO⁵	Théorie.	Poids trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
	gr	gr	gr	gr	gr		
1......	1,138	1,128	1,134	»	»	»	72,50
2......	1,408	1,409	1,417	1,90	1,93	72,47 Br	»
3......	1,599	»	1,62	2,18	2,21	»	»
4......	1,63	1,61	1,62	2,203	2,21	72,57 Br	»
5......	1,700	1,699	1,701	»	»	»	»

Ces contrôles multiples sont indispensables dans les expériences calorimétriques faites sur des composés organiques aussi compliqués et qui sont souvent susceptibles d'éprouver des réactions multiples. En effet, si la réalité et la simplicité chimique de la réaction opérée dans le calorimètre n'étaient pas démontrées, les nombres observés perdraient toute signification.

2° *Action de l'eau de brome sur le salicylate de soude dissous.* — L'emploi du salicylate de soude permet d'opérer avec des liqueurs aqueuses plus concentrées que l'emploi de l'acide libre. Toutefois on est limité, à cet égard, par la nécessité de retenir tout l'acide carbonique en dissolution, pour obtenir des résultats définis. Les liqueurs employées occupaient de 22^{lit} à 30^{lit} environ, pour 1 équivalent (138^{gr}) d'acide salicylique; le brome était dissous, d'autre part, dans un volume d'eau égal à celui qui renfermait le sel.

La réaction est la suivante :

$$C^{14}H^5NaO^6 \text{ dissous} + 3Br^2 \text{ dissous}$$
$$= C^2O^4 \text{ diss.} + NaBr \text{ diss.} + 2HBr \text{ diss.} + C^{12}H^3Br^3O^2 \text{ précip.}$$

L'expérience avec le sel de soude est plus prompte qu'avec l'acide libre; elle dure deux minutes et demie.

Quatre expériences, vers 18°,4, ont fourni, en moyenne, $+72^{Cal},85$.

Voici les données :

	Acide salicylique.		Eau de brome équivalente.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur.	Durée.
	gr	cc	cc	o	o	Cal	min
1........	1,8354	300	300	18,301	1,596	72,707	2,5
2........	1,8285	300	300	18,316	1,595	72,935	2,5
3........	1,587	300	300	18,342	1,380	72,706	2,5
4........	1,449	300	300	18,565	1,266	73,053	2,5
			Moyenne (vers 18°,4)....			$+72^{Cal},850$	

En tenant compte des chaleurs de neutralisation respectives des acides salicylique et bromhydrique par la soude, on déduit du chiffre précédent, pour la réaction opérée sur l'acide salicylique libre dissous : $+72^{Cal},05$.

Les tâtonnements et les contrôles ont été les mêmes que ci-dessus. On remarquera, dans les contrôles, que le titrage de l'acide bromhydrique par l'azotate d'argent donne un résultat une fois et demie aussi fort que le titrage alcalimétrique. Par exemple, dans l'expérience n° 4, $1^{gr},449$ d'acide salicylique ont fourni :

		Théorie.
	gr	gr
Acide bromhydrique libre (alcalimétrie).......	1,71	1,71
Acide bromhydrique total (azotate d'argent)...	2,56	2,55

Dans cette même expérience, on a trouvé :

		Théorie.
Phénol tribromé..........................	$3^{gr},46$	$3^{gr},48$

Dans l'expérience n° 2 on a trouvé : 2^{gr},138 d'acide bromhydrique libre, au lieu de 2,147 calculé. Le précipité de phénol tribromé contenait Br = 72,42 centièmes, au lieu de 72,5 (théorie).

Dans l'expérience n° 3, on a trouvé : 1^{gr},85 d'acide bromhydrique libre, au lieu de 1,85 calculé. D'après le poids du sel d'argent, on a obtenu : 2^{gr},76 d'acide bromhydrique total, c'est-à-dire tant libre que combiné. La théorie indique : 2^{gr},77.

On a cru utile de comparer le phénol tribromé ainsi obtenu avec le dérivé direct du phénol, afin de vérifier s'il n'y aurait pas là quelque isomère. A cet effet, on a recueilli le précipité des expériences précédentes et on l'a fait recristalliser dans l'alcool absolu. D'après son point de fusion et sa chaleur de neutralisation par la soude, il a été reconnu identique avec le tribromophénol du phénol ordinaire, préparé directement.

D'après l'ensemble de ces chiffres, on obtient la valeur calorimétrique de la réaction suivante :

$$(2)\ C^{14}H^6O^6 \text{ dissous (ortho)} + 3Br^2 \text{ dissous}$$
$$= C^2O^4 \text{ diss.} + 3HBr \text{ diss.} + C^{12}H^3Br^3O^2 \text{ précipité.}$$

	Cal
Par l'acide salicylique, directement........	+72,12
» sous forme de sel de soude.....	+72,05
Moyenne......	$+72^{Cal}$,085

La même réaction, opérée directement sur le phénol dissous (¹),

$$C^{12}H^6O^2 \text{ dissous} + 3Br^2 \text{ dissous}$$
$$= 3HBr \text{ dissous} + C^{12}H^3Br^3O^2 \text{ précipité,}$$

dégage, d'après nos expériences : $+ 68^{Cal}$,45.

On peut ajouter de part et d'autre de l'acide carbonique C^2O^4 dissous au système initial et au système final, dans

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. III, p. 557.

cette dernière réaction, ce qui n'a aucune influence calorimétrique sur le résultat. Ainsi :

(2) $C^{12}H^6O^2$ dissous + C^2O^4 dissous + $3Br^2$ dissous
= C^2O^4 dissous + 3 HBr dissous + $C^{12}H^3Br^3O^2$
précipité dégage........................... $+68^{Cal},45$

Le système final devient ainsi le même qu'avec l'acide salicylique et le brome.

On en déduit, pour la transformation du premier des systèmes initials (1), dans le second (2), c'est-à-dire pour la transformation de l'acide salicylique dissous en phénol et acide carbonique dissous :

$C^{14}H^6O^6$ dissous = $C^{12}H^6O^2$ dissous + C^2O^4 dissous.. $+3^{Cal},63$.

Si les corps étaient pris libres et dans leur état actuel, conformément à l'équation suivante

$C^{14}H^6O^6$ solide (ortho) = $C^{12}H^6O^2$ solide + C^2O^4 gaz,

on aurait au contraire : $-6^{Cal},32$.

Cette absorption de chaleur, résultant de la décomposition de l'acide salicylique, peut être attribuée, à peu près en totalité, à la transformation d'un corps solide, l'acide salicylique cristallisé, en un gaz, l'acide carbonique.

Réciproquement, la combinaison de ce même gaz et du phénol solide pour former l'acide salicylique

$C^{12}H^6O^2$ solide + C^2O^4 gaz = $C^{14}H^6O^6$ solide (ortho),
dégage.................................... $+6^{Cal},32$

Ce chiffre est comparable à la chaleur dégagée dans la synthèse analogue de l'acide oxalique par l'acide formique.

$C^2H^2O^4$ solide + C^2O^4 gaz = $C^4H^2O^8$ solide.......... $+7^{Cal},5$

Enfin on déduit de ces données et de la chaleur de formation du phénol, déjà connue, soit 36,3 ([1]), la chaleur

([1]) *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1885, p. 673.

de formation de l'acide salicylique depuis les éléments, soit :

C^{14} (diamant) + H^6 + O^6
= $C^{14}H^6O^6$ cristallisé... $+56,34+94,0+6,32=+136^{Cal},7$

3. *Acide para-oxybenzoïque* $C^{14}H^6O^6 = 138^{gr}$. — On a opéré avec ce corps, en procédant comme avec l'acide salicylique.

1° *Action du brome dissous sur l'acide para-oxybenzoïque dissous :*

$C^{14}H^6O^6$ dissous (para) + $3Br^2$ dissous
= C^2O^4 dissous + 3HBr dissous + $C^{12}H^3Br^3O^2$ précipité.

L'expérience est très rapide et dure d'une minute et demie à deux minutes et demie.

Cinq expériences ont fourni, vers 18°, en moyenne : $+70^{Cal},20$.

Voici les données :

	Acide para.		Eau de brome équivalente.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur.	Durée.
	gr	cc	cc	o	o	Cal	min
1........	1,173	400	200	17,894	0,984	70,103	2,5
2........	0,808	400	200	18,228	0,681	70,470	1,5
3........	0,851	400	200	18,028	0,710	69,959	1,5
4........	1,3041	400	200	18,245	1,095	70,206	1,5
5........	0,966	400	150	18,255	0,885	70,280	1,5
				Moyenne (vers 18°,3)...		$+70^{Cal},203$	

On a contrôlé les résultats comme plus haut. Voici ces vérifications :

	Acide bromhydrique.			Précipité $C^{12}H^3Br^3O^2$.		Brome dans le précipité pour 100.	
	Titrage alcalimétrique.	Théorie.	par AgO, AzO^5.	Poids trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
	gr	gr	gr	gr	gr		
1...	2,0545	2,0655	2,0465	2,793	2,814	72,7	72,50
2...	1,432	1,4227	1,425	1,937	1,938	»	»
3...	1,5035	1,4985	1,506	2,002	2,041	72,61	»
4...	2,30	2,2963	2,302	3,108	3,127	»	»
5...	»	»	»	2,3145	2,317	»	»

2° *Action du brome dissous sur le para-oxybenzoate de soude dissous :*

$C^{14}H^5NaO^6$ dissous + $3Br^2$ dissous
= C^2O^4 diss. + NaBr diss. + 2HBr diss. + $C^{12}H^3Br^3O^2$ précip.

Une vérification préalable a dû être faite. L'acide para-oxybenzoïque pouvant être obtenu sous deux formes distinctes, à savoir : à l'état d'hydrate, $C^{14}H^6O^6 + H^2O^2$, et à l'état d'acide déshydraté, $C^{14}H^6O^6$, on a cru utile de rechercher d'abord si les solutions alcalines de ces deux corps, préparées d'une façon extemporanée, étaient identiques.

A cette fin, deux expériences ont été exécutées, en partant de l'acide déshydraté, dissous dans l'eau, puis traité par l'alcali; trois autres expériences semblables ont eu lieu, en partant de l'acide hydraté, également dissous dans l'eau, puis traité par l'alcali. Les quantités d'acide employées dans ces essais étaient presque doubles de celles mises en jeu avec l'acide salicylique. On a obtenu, en définitive, pour la réaction du brome sur le sel de soude,

	Cal
Acide déshydraté, 2 expériences, nos 1 et 2, moyenne..	+70,87
Acide hydraté, 3 expériences, nos 3, 4, 5, moyenne....	+70,91

Ces deux séries donnant des moyennes identiques, dans les limites d'erreur des expériences, on a cru pouvoir en prendre la moyenne générale :

Moyenne générale (vers 19°)................ $+70^{Cal},89$

et l'on a opéré indifféremment sur les solutions faites avec l'acide hydraté, ou avec l'acide déshydraté. Cette observation s'applique également aux expériences exposées plus haut.

Voici les données détaillées de ces expériences :

		Acide para.		Eau de brome équivalente.	Temp. initiale.	Élévation.	Chaleur.	Durée
		gr	cc	cc	o	o	Cal	min
1	acide déshyd.	1,83	300	300	18,662	1,555	71,048	1,5
2		1,656	300	300	19,353	1,400	70,687	2,5
3	acide hydraté.	2,184	300	300	18,267	1,638	70,889	1,5
4		2,262	300	300	18,480	1,695	70,826	1,5
5		2,1138	300	300	18,612	1,588	71,007	1,5
					Moyenne (vers $18^{\circ},7$)......		$+70^{Cal},891$	

On a eu recours aux mêmes contrôles que plus haut.

	Acide bromhydrique.				Précipité.		Brome dans le précipité pour 100.	
	Titrage alcalimétrique.	Théorie.	Total par $AgOAzO^5$.	Théorie. Trouvé.	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie
	gr	gr	gr		gr			
1...	2,150	2,148	3,185	3,22	»	»	»	72,50
2...	»	»	»	»	»	»	»	»
3...	2,270	2,268	3,408	3,403	4,61	4,63	72,30	»
4...	2,339	2,349	3,50	3,52	»	»	»	»
5...	»	»	»	»	»	»	»	»

On a constaté que le produit de la réaction opérée sur l'acide para-oxybenzoïque est identique avec le phénol tribromé ordinaire, d'après son point de fusion et la mesure de sa chaleur de neutralisation par la soude.

On tire ces chiffres, d'après des calculs dont le principe a été exposé plus haut (p. 159), que la transformation de l'acide para-oxybenzoïque dissous en phénol dissous et acide carbonique dissous,

$C^{14}H^6O^6$ dissous (para) = $C^{12}H^6O^2$ dissous + C^2O^4 dissous, dégage.............................. $+1^{Cal},67$

De même, pour les corps purs pris dans leur état actuel, on aurait

$C^{14}H^6O^6$ solide (para) = $C^{12}H^6O^2$ solide + C^2O^4 gaz. $-7^{Cal},51$

Réciproquement la synthèse de l'acide para-oxybenzoïque, par l'union du phénol de l'acide carbonique :

$C^{12}H^6O^2$ solide + C^2O^4 gaz = $C^{14}H^6O^6$ cristallisé..... $+7^{Cal},51$

Enfin la formation de l'acide para-oxybenzoïque par les éléments :

C^{14} (diamant) + H^6 + O^6 = $C^{14}H^6O^6$ cristallisé, dégage.. $+137^{Cal},9$

4. *Acide méta-oxybenzoïque :* $C^{14}H^6O^6 = 138^{gr}$. — Cet acide dissous absorbe le brome, comme ses deux isomères, et il en prend immédiatement 6 équivalents, $3Br^2$; mais il se distingue parce qu'il ne donne lieu tout d'abord à aucun précipité.

C'est seulement après quelque temps que l'on voit apparaître un précipité blanc, floconneux, mais en petite quantité.

2 autres équivalents de brome peuvent être encore absorbés, mais plus lentement; avec formation d'un précipité fixe rougeâtre et coloration de la liqueur en brun.

Les choses se passent à peu près de même lorsqu'on fait agir, soit $3Br^2$ dissous, soit $4Br^2$ dissous, sur le méta-oxybenzoate de soude dissous.

On voit par ces faits que l'action immédiate du brome sur l'acide méta-oxybenzoïque n'est pas la même que sur ses isomères. Avec cet acide les phénols tribromé ou quadribromé n'apparaissent pas de suite; ils se manifestent tout au plus sous l'influence prolongée du temps et de la chaleur.

Pour pousser plus loin, après avoir fait agir $3Br^2$ dissous sur 1 équivalent de méta-oxybenzoate de soude dissous et mesuré la chaleur dégagée (*voir* plus loin), on a agité la liqueur avec de l'éther et évaporé. On a obtenu ainsi un produit solide jaunâtre, constitué par l'acide méta-oxybenzoïque tribromé.

Ce composé, isolé par simple évaporation, est un hydrate, renfermant	Br = 61,5	
Séché à 100°, il a fourni	Br = 63,9	
Or la formule de l'hydrate, $C^{14}H^3Br^3O^6 + H^2O^2$, exige	Br = 61,1	
La formule du corps déshydraté, $C^{14}H^3Br^3O^6$, exige.	Br = 64,0	

Il résulte de ces observations que l'acide méta-oxybenzoïque forme par l'action du brome un acide substitué, soluble dans les quantités de liqueur employées et analogue à l'acide trichloracétique. Ce corps est susceptible de se dédoubler en phénol tribromé et acide carbonique; mais la réaction n'a pas lieu à froid. Il est probable d'ailleurs que les autres acides oxybenzoïques donneraient lieu aussi à des acides bromés, isomères du précédent, si l'on opérait à plus basse température, ou dans des conditions convenables. Mais ces acides bromés se dédoublent aussitôt, dans les conditions de nos expériences.

Pour caractériser plus complètement cette diversité des trois acides oxybenzoïques, nous avons cru utile de mesurer la chaleur dégagée dans la réaction du brome, employé par équivalents successifs, sur l'acide méta-oxybenzoïque. Nous avons trouvé :

1° *Acide dissous :*

		Cal	
$C^4H^6O^6$ dissous	+ Br^2 dissous	+21,81	(Action immédiate).
»	+ $2Br^2$ dissous	+44,08	
»	+ $3Br^2$ dissous (1)	+65,04	
»	+ $4Br^2$ dissous	+66,62	(Action lente et dont l terme n'est pas atteint)

2° *Sel de soude dissous :*

2° $C^{14}H^5NaO^6$ dissous	+ Br^2 dissous	+22,61	(Action immédiate).
»	+ $2Br^2$	+45,08	
»	+ $3Br^2$ (1)	+65,44	
»	+ $4Br^2$	+67,07	(Action lente se prolongeant pendant plusieur jours).
»	+ $6Br^2$	+71,74	

Les quatre premiers nombres obtenus avec le sel de soude ne diffèrent pas de ceux observés avec l'acide méta-oxybenzoïque libre dissous; pourvu que l'on déduise la différence des chaleurs de neutralisation de la soude par les deux acides bromhydrique et méta-oxybenzoïque, soit 0,8 environ. Pour passer de là à l'acide tribromé solide, il faudrait ajouter la chaleur de dissolution de ce dernier, laquelle est inconnue. Mais si l'on admet par analogie que cette chaleur de dissolution est voisine de 5^{Cal} à 6^{Cal}, on arrive par le calcul à une valeur fort voisine de celle qui a été observée en fait pour la réaction du brome sur les deux autres acides oxybenzoïques : ce qui signifie que le dédoublement de l'acide méta-oxybenzoïque tribromé en phénol tribromé et acide carbonique ne donne lieu, suivant toute vraisemblance, qu'à un phénomène thermique très minime.

Voici le détail des expériences calorimétriques.

C'est le produit de la troisième expérience faite sur le sel de soude, qui nous a servi à extraire l'acide méta-oxybenzoïque tribromé dont nous avons donné plus haut l'analyse.

I. — *Acide méta-oxybenzoïque libre.*

	Acide méta.		Eau de brome.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur.	Durée.
			$C^{14}H^6O^6 + Br^2$.				
	gr	cc	cc	o	o	Cal	min
....	0,92	400	50	19,361	0,319	21,814	1,5
			$C^{14}H^6O^6 + 2Br^2$.				
....	0,92	400	100	19°,27	0,58	44,012	1,5
			$C^{14}H^6O^6 + 3Br^2$.				
....	0,92	400	150	19°,315	0,78	65,039	1,5
			$C^{14}H^6O^6 + 4Br^2$.				
....	0,92	400	200	19°,36	0,733	66,617	1,5

(1) Après le refroidissement complet, on voit apparaître un précipité blanc, floconneux, mais en petite quantité.

II. — *Acide méta-oxybenzoïque, sel de soude*

			$C^{14}H^5NaO^6 + Br^2$.				
	gr	cc	cc	o	o	Cal	min
1...	0,92 (1)	400	100	18,872	0,298	22,613	1,5
			$C^{14}H^5NaO^6 + 2Br^2$.				
2...	0,92 (1)	400	200	18°,841	0,496	45,078	1,5
			$C^{14}H^5NaO^6 + 3Br^2$.				
3...	0,9085 (1)	400	200	18°,965	0,711	65,436	1,5
			$C^{14}H^5NaO^6 + 4Br^2$.				
4...	0,92 (1)	400	200	19°,01	0,738	67,072	1,5
			$C^{14}H^5NaO^6 + 6Br^2$.				
5...	0,69 (1)	300	300	19°,07	0,592	71,737	1,5

On remarquera que la chaleur dégagée est sensiblement proportionnelle à la quantité de brome employée ; précisément comme avec les phénols suivants, monoatomique et polyatomiques, savoir :

Le phénol dissous (+ 26,3 ; + 46,5 ; + 68,4, les dérivés étant séparés sous forme solide) ;

Le pyrogallol dissous (+ 22,4 ; + 43,8 ; + 61,2 : produits dissous) ;

La pyrocatéchine dissoute (+ 14,8 ; + 31,7 ; + 43,6 ; produits dissous).

Les nombres mêmes observés avec l'acide méta-oxybenzoïque sont à peu près identiques à ceux du phénol et du pyrogallol.

La valeur thermique, aussi bien que le caractère chimique, de la substitution du quatrième équivalent du brome s'écartent au contraire beaucoup des trois premiers, pour le phénol et ses dérivés ; ainsi qu'il résulte des expériences propres de M. Werner.

5. *Chaleur de transformation des isomères.* — Exa-

---

(1) Ce poids, de même que les suivants, est le poids de l'acide méta-oxybenzoïque dissous dans l'alcali.

minons maintenant la chaleur mise en jeu dans les transformations réciproques des trois acides oxybenzoïques isomères. Il est facile de la déduire de nos expériences pour les deux acides ortho et para, lesquels fournissent immédiatement du phénol tribromé et de l'acide carbonique.

En effet, les produits finals étant identiques, on a dans l'état dissous

Pour l'acide ortho- (salicylique)...........	$+72^{Cal},08$
Pour l'acide para- »	$+70^{Cal},12$

D'où il suit que la transformation de l'acide salicylique dissous, dans l'acide para-oxybenzoïque dissous, dégage de la chaleur,

soit $+1^{Cal},96$ pour 138^{gr}

On passe de là aux acides solides, d'après la connaissance de leurs chaleurs de dissolution,

soit $-6^{Cal},35$ (ortho)
et $-5^{Cal},58$ (para).

D'où il résulte, pour la chaleur même de transformation

$C^{14}H^6O^6$ (ortho) solide = $C^{14}H^6O^6$ (para) solide, dégage.. $+1^{Cal},19$.

Cette quantité est très petite et à peine distincte des erreurs d'expérience.

Il est vraisemblable que l'acide méta fournirait des résultats de même ordre de grandeur. Cette conclusion paraîtra justifiée, si l'on observe que la substitution tribromée dégage en fait une quantité de chaleur très voisine pour les trois acides isomères (*voir* plus haut), et si l'on ajoute que le dédoublement même en phénol et acide carbonique dissous, ne donne lieu qu'à des effets thermiques assez minimes pour les deux premiers acides.

Quoi qu'il en soit, la conclusion demeure acquise avec

certitude pour les acides orthoxybenzoïque et para-oxybenzoïque. Elle confirme, pour les isomères de position, ce qui a été établi déjà, à bien des reprises et dans une multitude d'expériences, par M. Berthelot, à savoir que : la transformation réciproque des isomères *de même fonction chimique* ne donne lieu qu'à des effets thermiques faibles, et par conséquent à un travail très petit, relativement à celui qui répond aux combinaisons proprement dites, aux polymérisations et aux changements de fonction véritable [1].

NOTE SUR LES ACIDES PHÉNOLSULFURIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET WERNER.

Les acides oxybenzoïques, envisagés comme dérivés du phénol et de l'acide carbonique, c'est-à-dire comme acides phénolcarboniques,

$$C^{12}H^6O^2 + C^2H^2O^6 - H^2O^2 = C^{14}H^6O^6$$

sont assimilés d'ordinaire aux acides phénolsulfuriques ou oxyphénylsulfureux, dérivés du phénol et de l'acide sulfurique

$$C^{12}H^6O^2 + S^2H^2O^8 - H^2O^2 = C^{12}H^6S^2O^8.$$

Les uns et les autres, d'après la théorie reçue, doivent être susceptibles de trois isoméries distinctes et parallèles : suivant que la réaction qui fixe l'acide sur le phénol porte sur la molécule d'acétylène déjà modifiée par la substi-

[1] *Leçons professées en 1864 devant la Société chimique de Paris* (*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 530; 1877).

tution des éléments de l'eau génératrice du phénol (série ortho); ou bien sur l'une des autres molécules d'acétylène (séries méta et para).

L'étude des trois acides phénolsulfuriques, au point de vue de leur chaleur de neutralisation, offre donc de l'intérêt. Cet intérêt serait plus grand encore, si l'on pouvait opérer calorimétriquement au moyen du brome le dédoublement des acides phénolsulfuriques en acide sulfurique et phénol tribromé, ainsi que l'on sait opérer le dédoublement des acides phénolcarboniques.

Nous avons entrepris cette recherche, et examiné dès à présent l'un des isomères phénolsulfuriques, qui est préparé dans le commerce en proportion notable sous le nom d'*aseptol*.

M. Trommsdorf nous en a livré des échantillons en solution aqueuse, à 33 pour 100.

Voici nos observations :

Chaleur de neutralisation.

$C^{12}H^6S^2O^8(1^{mol} = 8^{lit}) + n NaO(1^{éq} = 1^{lit})$, vers 19°,5.

Températures initiales.	I. 19°,349.	II. 19°,56.	III. 19°,759.	Moyenne vers 19°,5.
	Cal	Cal	Cal	Cal
1er équiv. d'alcali	13,677	13,722	13,726	+ 13,708
2e équivalent....	8,583	8,600	8,502	+ 8,561
3e { ½ équivalent.	0,212	0,200	0,191	+ 0,201
3e { ½ équivalent.	0		0	
	22,472	22,522	22,419	+ 22,470 Cal

Il résulte de ces déterminations que l'aseptol possède la double fonction d'acide monobasique et de phénol monoatomique. Il est assimilable sous ce rapport aux acides paraoxybenzoïque et méta-oxybenzoïque. Mais il conviendrait d'étudier comparativement les deux autres acides phénolsulfuriques, avant de donner une conclusion définitive.

Action de l'eau de brome.

Nous avons pu constater le fait de la transformation de l'acide phénolsulfurique par le brome en acide sulfurique et phénol tribromé

$$C^{12}H^6S^2O^8 \text{ diss.} + H^2O^2 + 3Br^2 \text{ diss.} = 3HBr \text{ diss.} + S^2O^6, H^2O^2 \text{ diss.} + C^{12}H^3Br^3O^2 \text{pp.}$$

Réaction parallèle au dédoublement des acides phénolcarboniques (oxybenzoïques); mais la réaction exécutée sur l'aseptol est trop lente à froid pour se prêter à des mesures exactes.

RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE. ACTION DES ALCALIS SUR LES PHÉNOLS OXYBENZYLIQUES A FONCTION MIXTE;

PAR M. BERTHELOT.

La Thermochimie apporte de nouvelles lumières à l'étude de la constitution des phénols et autres dérivés benzoïques; elle permet de reconnaître notamment le caractère des isomères dits *de position* et de distinguer les substitutions contiguës, c'est-à-dire opérées dans une même molécule d'acétylène génératrice (série ortho), ou les substitutions opérées dans deux molécules distinctes (séries para et méta). Ces résultats ont été établis par l'étude comparée des trois phénols diatomiques isomères et de deux phénols triatomiques, ainsi que par celle des trois acides oxybenzoïques isomères. J'ai cru utile de soumettre à une étude analogue d'autres phénols à fonction mixte, de façon à étendre et à généraliser mes résultats.

J'ai étudié d'abord les corps de cette espèce les plus simples, parmi les dérivés oxybenzyliques, tels que phénols-alcools, phénols-aldéhydes, acides dioxybenzoïques et trioxybenzoïques; ce sera l'objet du présent Mémoire. Dans un autre travail, j'examinerai les dérivés éthérés plus complexes, tels que les composés anisiques, vanilliques, etc.; lesquels fournissent une vérification plus étendue de la théorie. J'ai même étendu mes recherches jusqu'à des produits réputés d'addition et qui n'appartiennent pas, à proprement parler, à la série aromatique normale : cette portion de mon travail fera l'objet d'un Mémoire spécial.

I. — Phénols-alcools.

Soit la *saligénine*, $C^{14}H^8O^4 = 124$, le seul alcool de cet ordre suffisamment soluble dans l'eau pour se prêter à ces études; du moins parmi les corps qu'il est facile de se procurer. J'ai fait préparer ce corps avec la salicine, conformément aux indications de Piria. On l'a purifié par plusieurs cristallisations. J'ai trouvé :

Chaleur de neutralisation.

On a opéré sur le corps dissous dans l'eau :

$C^{14}H^8O^4$($1^{éq}$. dissous dans 40^{lit} d'eau)
+ NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 17°,8, dégage (2 exp.) ... $+6^{Cal},22$
.... + 2ᵉ NaO .... $+0^{Cal},0$

Ces chiffres répondent à la fonction phénolique; la fonction alcoolique ne donnant lieu à aucun effet thermique appréciable dans des liqueurs si étendues.

Chaleur de dissolution.

La chaleur de dissolution de la saligénine dans l'eau a été mesurée en dissolvant $2^{gr},00$ dans 500^{gr}, à 17°,6.

On a trouvé (2 expériences) pour

$$C^{14}H^{8}O^{4} = 124^{gr} + 31^{lit} \text{ d'eau, à } 17^{\circ},6 : \quad -3^{Cal},18$$

Ce chiffre présente une incertitude de 2 à 3 unités sur la valeur de la 1[re] décimale, à cause de la petitesse de la variation thermométrique observée.

II. — Phénols-aldéhydes.

Deux isomères ont été étudiés : l'aldéhyde salicylique ou orthoxybenzoïque liquide, préparé par moi et rectifié avec soin, et l'aldéhyde para-oxybenzoïque, très bien cristallisé (Kahlbaum).

1° *Aldéhyde salicylique* (*ortho*) : liquide,

$$C^{14}H^{6}O^{4} = 122.$$

Chaleur de neutralisation.

On a d'abord opéré avec l'aldéhyde dissous à l'avance dans l'eau.

$$\left.\begin{array}{ll} C^{14}H^{6}O^{4}(1^{éq} = 40^{lit}) & \\ \quad + \ NaO(1^{éq} = 4^{lit}), \text{ à } 17^{\circ},3 \text{ (3 expériences)} & +8^{Cal},01 \\ \ldots\ldots\ldots + 2^{e}NaO \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +0^{Cal},00 \end{array}\right\}$$

La même expérience, faite en présence de la même quantité d'eau et d'alcali, mais avec l'aldéhyde liquide,

$$C^{14}H^{6}O^{4} \text{ liquide} + NaO(44^{lit}), \text{ à } 17^{\circ},3,$$

a donné $+7^{Cal},92$; valeur qui se confond avec la précédente.

On en conclut que la *chaleur de dissolution* de l'aldéhyde salicylique dans l'eau est très petite et comprise dans les limites d'erreur que comportent les mesures faites sur des liqueurs si étendues. Les essais directs pour la mesurer

$$1^{gr},525 \text{ dans } 500^{gr} \text{ d'eau}$$

ont donné pour

$$C^{14}H^{6}O^{4} = 122^{gr} : +0^{Cal},12;$$

chiffre compris en effet dans les limites d'erreur.

2° *Aldéhyde para-oxybenzoïque :* cristallisé,

$$C^{14}H^{6}O^{4} = 122.$$

Chaleur de neutralisation.

On a opéré sur le corps dissous dans l'eau :

$$\left.\begin{array}{ll} C^{14}H^{6}O^{4}(1^{\acute{e}q} = 40^{lit}) + NaO(1^{\acute{e}q} = 4^{lit}), \text{ à } 17^{\circ},8 \ldots\ldots & +9^{Cal},10 \\ \text{» \quad » \quad} + 2^{e}NaO \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +0^{Cal},00 \end{array}\right\}$$

La *chaleur de dissolution* mesurée directement,

$$1^{gr},525 + 500^{gr} \text{ eau ; deux essais,}$$

a donné, pour

$$C^{14}H^{6}O^{4} = 122^{gr}, \text{ à } 17^{\circ},8 : -4^{Cal},9,$$

valeur exacte dans les mêmes limites que ci-dessus.

Ainsi les deux aldéhydes ortho- et para-oxybenzoiques, dissous à l'avance dans l'eau, se comportent de même vis-à-vis des alcalis; au moins dans des solutions très étendues. Tous deux manifestent ainsi leur fonction phénolique, et ils dégagent même notablement plus de chaleur que l'alcool salicylique. Pour les deux aldéhydes, ces dégagements de chaleur sont voisins; un peu plus forts cependant pour l'aldéhyde para que pour l'aldéhyde ortho : ce qui est conforme à la différence qui existe entre les acides salicylique et para-oxybenzoïque, quoique la différence soit moins marquée.

En effet, dans la série ortho il est digne d'intérêt que la fonction phénolique tende à s'effacer, par suite de l'oxydation qui change l'aldéhyde en acide; le second équivalent d'alcali n'agissant sur l'acide salicylique que dans des solutions très concentrées et dans des conditions com-

parables à celles où les alcalis manifestent la fonction alcoolique sur les alcools proprement dits et sur les acides alcools.

Au contraire dans la série para, la fonction phénolique subsiste pleinement pour l'acide oxybenzoïque; l'acide para-oxybenzoïque conservant tout à fait distincts et manifeste ses deux caractères d'acide et de phénol, même en solution étendue : c'est ce que montrent les mesures de sa chaleur de neutralisation.

Aldéhyde benzoïque.

Pour définir plus complètement ces phénomènes, j'ai dissous dans l'eau un aldéhyde normal de la série aromatique, l'aldéhyde benzoïque, $C^{14}H^6O^2$, et j'ai traité la liqueur par la soude. J'ai trouvé (deux essais) :

$C^{14}H^6O^2(1^{éq}=20^{lit}) + NaO(1^{éq}=2^{lit})$, à 18°,1..... $+0^{Cal},2$

Cette quantité de chaleur se distingue à peine des erreurs d'expérience; c'est-à-dire que l'aldéhyde benzoïque en solution aussi étendue n'a pas d'action appréciable sur l'alcali, du moins immédiatement.

Je ferai observer ici en passant que la solubilité dans l'eau des composés de la série benzoïque et congénères, ne s'accroît pas purement et simplement en raison de la dose d'oxygène qu'ils renferment, unie à une même dose de carbone et d'hydrogène. En effet, l'aldéhyde benzoïque est plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque; tandis qu'il est moitié moins oxygéné. Il en est de même pour l'aldéhyde et l'acide salicylique, comparés entre eux et avec les composés benzoïques correspondants. Ainsi, dans la solubilité de cet ordre de composés, il intervient une influence distincte de la richesse en oxygène.

Les trois acides oxybenzoïques ayant été l'objet d'un Mémoire spécial, je vais passer aux acides di- et trioxybenzoïques.

III. — Acides di-oxybenzoïques.

Parmi les nombreux isomères que représente cette fonction mixte, je n'ai examiné jusqu'ici que l'*acide protocatéchique*, $C^{14}H^{6}O^{8} = 154$. J'ai mis en œuvre un échantillon fourni par Trommsdorf.

On a dissous $2^{gr},15$ de ce corps dans 500^{gr} d'eau.

Chaleur de neutralisation.

On a opéré sur $2^{gr},15$ de l'hydrate de ce corps, dissous dans 500^{gr} d'eau.

				Cal
$C^{14}H^{6}O^{8}(1^{éq} = 40^{lit})$	$+ NaO(1^{éq} = 4^{lit})$	à 16°,7,	(2 exp.)	+12,90
»	$+ 2^{e}NaO$	»	»	+ 7,63
»	$+ 3^{e}NaO$	»	»	+ 0,09
			Total.....	$+20^{Cal},62$

L'acide protocatéchique se comporte donc, en solution étendue, à la fois comme un acide monobasique, comparable aux acides acétique et salicylique, et comme un phénol mono-atomique très caractérisé, même dans les solutions étendues.

C'est en effet ce qui doit arriver, en raison de sa relation connue avec la pyrocatéchine, corps appartenant à la série ortho et fonctionnant vis-à-vis des bases comme monoatomique, d'après les mesures thermiques.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide protocatéchique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Pyrocatéchine.}}$$

L'une des deux fonctions phénoliques tend donc à affecter le caractère alcoolique ordinaire en présence d'une grande quantité d'eau, qui dissocie la combinaison basique du second ordre.

Chaleur de dissolution.

J'ai trouvé pour la *chaleur de dissolution* de l'acide protocatéchique hydraté dans l'eau

$C^{14}H^6O^8, H^2O^2 = 172^{gr}$ [2^{gr},15 dans 500^{gr}], à 16°,8, 2 déterminations) .... -7^{Cal},08

IV. — Acides tri-oxybenzoïques, $C^{14}H^6O^{10} = 170$.

Un seul des nombreux isomères qui répondent à cette formule, l'*acide gallique*, a pu être convenablement étudié jusqu'ici. J'ai opéré sur l'acide gallique dissous, avec la soude et avec la potasse.

Chaleur de neutralisation.

On a opéré sur 2^{gr},35 de l'hydrate de ce corps, dissous dans 500^{gr} d'eau.

Action de la soude.

			Cal
$C^{14}H^6O^{10}$ ($1^{éq} = 40^{lit}$) +	NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 17°,1.		+ 13,12
»	+ 2ᵉ NaO	» .	+ 7,25
»	+ 3ᵉ NaO	» .	+ 6,04
»	+ 4ᵉ NaO	» .	+ 2,65
»	+ 5ᵉ NaO	» .	+ 1,01
			+ 30^{Cal},07

Action de la potasse.

			Cal
$C^{13}H^6O^{10}$ ($1^{éq} = 40^{lit}$) +	KO ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 17°,3.		+ 13,17
»	+ 2ᵉ KO	» ..	+ 7,07
»	+ 3ᵉ KO	» ..	+ 6,23
»	+ 4ᵉ KO	» ..	+ 3,01
»	+ 5ᵉ KO	» ..	+ 0,52
			+ 30^{Cal},00

On voit que la potasse et la soude agissent sensiblement

de même; comme il arrive d'ailleurs d'ordinaire dans les neutralisations.

D'après ces nombres, l'acide gallique se comporte à la fois comme un acide monobasique et comme un phénol di-atomique. L'action des bases se prolonge même sensiblement au delà du 2e équivalent d'alcali, sans doute à cause d'une compensation entre l'action décomposante de l'eau sur les phénates bibasiques et l'influence d'un excès d'alcali. Les faits de cet ordre sont communs dans l'étude des phénols polyatomiques et ils s'observent spécialement avec le pyrogallol. Le pyrogallol, d'ailleurs, se comporte comme un phénol di-atomique, de même que l'acide gallique, dont il dérive :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{10}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{gallique.}}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\substack{\text{Pyro-}\\ \text{gallol.}}},$$

ce caractère étant en rapport exact avec la constitution de ces deux corps, formés l'un et l'autre en vertu de deux substitutions contiguës, dans la molécule benzénique génératrice.

Chaleur de dissolution.

J'ai trouvé pour la *chaleur de dissolution* de l'acide gallique hydraté dans l'eau

$C^{14}H^{6}O^{10}, H^{2}O^{2}$ (188^{gr})[2^{gr},35 dans 500^{gr}], à 17°,2 (2 expériences) .... $-7^{Cal},15$

Phénomènes d'oxydation.

Le double caractère d'acide et de phénol intervient également dans l'action exercée par l'oxygène sur les solutions des sels de l'acide protocatéchique et de l'acide gallique. Soit d'abord l'acide protocatéchique :

En présence d'un seul équivalent de base, la solution se

teinte à peine à l'air, du moins dans les premiers moments. En présence de 2 équivalents de base alcaline, la solution jaunit, mais sans absorber une dose sensible d'oxygène dans l'espace de quelques minutes. C'est seulement quand la dose relative d'alcali dépasse ce terme, que l'absorption de l'oxygène devient plus active.

Les résultats sont analogues avec l'acide gallique; à cela près que ce corps absorbe l'oxygène plus rapidement que l'acide protocatéchique. Mais il y a également une différence progressive très marquée sous ce rapport avec l'acide gallique, à mesure que l'on opère en présence de 1, 2, 3, 4 équivalents de base, ou davantage.

L'influence d'un excès d'alcali sur ces oxydations a déjà été reconnue par M. Chevreul, il y a soixante ans, et notée depuis par divers observateurs. La Thermochimie permet d'en donner aujourd'hui l'explication. En effet, j'ai fait observer qu'une même réaction, toutes choses égales d'ailleurs, s'opère d'ordinaire d'autant mieux et à plus basse température qu'elle répond à un dégagement de chaleur plus notable; c'est-à-dire que le système initial renferme une plus forte dose d'énergie disponible. Or, c'est là ce qui arrive lorsqu'une oxydation a lieu en présence d'un alcali, capable de s'unir à mesure avec l'acide formé sous son influence, en donnant lieu à un dégagement de chaleur additionnel.

Le dégagement de chaleur dû à l'oxydation, dans le cas de l'acide protocatéchique et de l'acide gallique, est le moindre possible en présence d'un seul équivalent de base; attendu que le système a perdu une dose d'énergie correspondant à sa chaleur normale de neutralisation. Le produit de l'oxydation, supposé acide, ne dégage donc pas une nouvelle quantité de chaleur par sa neutralisation.

En présence d'un second équivalent de base, il subsiste dans le système une dose d'énergie plus forte, la chaleur

qui répond à la neutralisation phénolique étant moindre : par suite, l'oxydation devient alors plus active, à cause du complément de chaleur susceptible d'être dégagé par la neutralisation du produit oxydé.

Mais lorsque toutes les fonctions, acide et phénolique, sont neutralisées, l'oxydation peut acquérir le maximum de son intensité, sous l'influence d'un excès d'alcali; ce dernier dégageant le maximum de chaleur, en neutralisant le produit de l'oxydation.

L'ensemble des expériences que je viens d'exposer complète les études déjà faites sur les phénols polyatomiques et sur les acides oxybenzoïques. Il confirme les relations générales et les distinctions, que j'ai précédemment établies, entre la fonction phénolique des trois séries de dérivés isomères de la série aromatique, d'après la mesure de leurs chaleurs de neutralisation et de substitution bromée. C'est là un nouvel ordre de recherches, susceptible de longs et féconds développements.

ÉTUDES THERMIQUES SUR LA SÉRIE AROMATIQUE : DES PHÉNOLS A FONCTION MIXTE;

Par M. BERTHELOT.

J'ai établi des caractères nouveaux, tirés de la Thermochimie, pour distinguer les divers groupes isomères de la série aromatique et manifester la fonction phénolique qui appartient plus spécialement à certains de ces groupes. Afin d'établir la généralité et l'importance de ce nouvel instrument de recherches, il m'a paru utile de poursuivre mes expériences sur les composés qui dérivent des acides oxybenzoïques, composés auxquels la synthèse de la vanilline et des corps congénères a donné un si grand in-

térêt : j'ai été ainsi conduit à passer en revue les dérivés salicyliques, anisiques, pipériques et vanilliques, dérivés dont l'examen confirme de tous points mes précédents résultats.

J'ai comparé d'abord quatre corps isomériques, distincts par leur constitution, qui répondent à la formule

$$C^{16}H^{8}O^{6} \text{ (poids moléculaire, } M = 152\text{)},$$

à savoir : l'acide anisique, l'éther méthylsalicylique, l'acide benzylaloformique et la vanilline.

I. — *Acide anisique ou méthylpara-oxybenzoïque*

$$C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}, \text{ dérivé de } C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})O^{4}.$$

Ce corps résulte d'une substitution méthylée, opérée en dehors de l'hydrogène salin ; c'est-à-dire de façon à laisser subsister le caractère acide proprement dit, en neutralisant la fonction phénolique de l'acide para-oxybenzoïque, $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})O^{4}$.

Telle est la théorie. Voici les expériences : j'ai employé deux échantillons d'acide anisique, tous deux très bien cristallisés. Je possédais le premier depuis 1869. Le second a été acheté chez Kahlbaum. Ils ont fourni les mêmes résultats.

L'acide anisique est trop peu soluble dans l'eau ($0^{gr},27$ environ par litre vers 18°), pour que j'aie pu opérer sur ses dissolutions aqueuses ; mais je l'ai dissous dans la soude.

J'ai opéré, d'une part, en présence d'une solution de soude très étendue, employée par équivalents successifs ; et d'autre part, avec un excès de soude moyennement concentrée : condition où l'on peut employer un poids notable d'acide, et obtenir par conséquent une élévation de température plus notable, ce qui augmente la précision des déterminations calorimétriques. J'ai fait trois séries de mesures :

1° $1^{gr},90$ d'acide anisique de Kahlbaum, soit $\frac{M}{80}$, ont été mis en présence de 500^{gr} d'eau et de 50^{cc} de soude ($1^{éq} = 4^{lit}$). On a obtenu (2 essais)

$C^{16}H^8O^6$ cristallisé + NaO ($1^{éq} = 44^{lit}$), à 19°.. $+5^{Cal},0$,
On a ajouté un 2e NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$) » .. $+0^{Cal},0$.

Comme contrôle on a ajouté à la liqueur 2 équivalents d'acide chlorhydrique exactement,

HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$), ce qui a dégagé............ $+21^{Cal},8$

en reprécipitant presque tout l'acide anisique. Si la totalité avait été précipitée, la somme des deux nombres

$$21,8 + 5,0 = +26,8$$

devrait être égale à la chaleur dégagée par l'union de 2 équivalents d'acide chlorhydrique et de soude. Or cette dernière quantité est égale à $+26^{Cal},5$.

La différence 0,7 représente la chaleur de dissolution de la portion d'acide anisique demeurée dans la liqueur. Cette portion a été mesurée de deux manières :

(*a*). Par un essai alcalimétrique, rendu praticable en raison de cette circonstance que l'acide chlorhydrique et la soude employés se neutralisaient exactement. On a trouvé ainsi : $0^{gr},19$ d'acide anisique, dissous dans les 650^{cc} de la liqueur finale.

(*b*). Par la récolte exacte sur un petit filtre de l'acide anisique précipité; on l'a lavé légèrement et séché. Il pesait $1^{gr},725$. La portion restée dissoute était donc égale à

$$1^{gr},900 - 1^{gr},725 = 0^{gr},175.$$

Le poids $1^{gr},725$ a été redissous dans le même volume de liqueur alcaline, puis reprécipité; ce qui a fourni la seconde fois : $1^{gr},550$. La différence, $1^{gr},725 - 1^{gr},550$, donne encore $0^{gr},175$ pour le poids dissous.

On conclut de ces chiffres qu'un litre d'eau, ou d'une li-

queur aqueuse étendue, dissout $0^{gr},27$ d'acide anisique vers 19°. Ce chiffre étant admis, la chaleur de dissolution d'une molécule d'acide serait voisine de -8^{Cal}, chiffre que j'indique sous toute réserve.

2° On a cru utile d'opérer encore sur l'acide anisique, dissous dans l'alcali et reprécipité par l'acide chlorhydrique dans les expériences précédentes : conditions qui sont celles d'une purification plus complète du premier acide. Un seul essai a été fait avec $1^{gr},90$ d'acide et 400^{gr} d'eau ajoutée à 100^{cc} de soude ($1^{éq} = 8^{lit}$).

$C^{16}H^8O^6$ recristallisé $+ NaO(1^{éq} = 40^{lit})$, à 18°,1 .. $+5^{Cal},1$
On a ajouté un 2ᵉ $NaO(1^{éq} = 8^{lit})$ » ... $+0^{Cal},0$

Ces résultats concordent avec les précédents.

3° J'ai opéré sur un échantillon d'acide anisique préparé il y a seize ans. $6^{gr},08$ de cet acide, soit $\frac{M}{25}$, ont été dissous dans 300^{cc} de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$), ce qui fait presque 4 équivalents d'alcali pour une molécule; 2 essais ont donné

$C^{16}H^8O^6 +$ excès $NaO(1^{éq} = 2^{lit})$, à 18°,6....... $+5^{Cal},125$.

Ce chiffre répond à une variation thermométrique de 0°,67, cinq fois plus grande que les précédentes, c'est-à-dire cinq fois plus exacte. Il comprend à la fois la chaleur de dissolution et la chaleur de neutralisation. En admettant la chaleur de neutralisation de l'acide anisique égale à $+13^{Cal},0$, comme celle de l'acide para-oxybenzoïque, on aurait environ $-7^{Cal},9$ pour la *chaleur de dissolution*.

Ce chiffre concorde avec les données approximatives ($-8^{Cal},0$), tirées de l'expérience de précipitation.

Quant à la chaleur de neutralisation, elle est complète dès le premier équivalent de soude; l'addition d'un second équivalent d'alcali ne dégage pas une quantité sensible de chaleur. L'acide anisique se distingue par là très nettement de l'acide para-oxybenzoïque, qui dégage $+8^{Cal},8$ avec le

second équivalent d'alcali. L'acide anisique ne manifeste donc plus la fonction phénolique, dans sa réaction thermique sur les alcalis : ce qui est conforme à la théorie.

II. — *Éther méthylsalicylique*

$C^2H^2(C^{14}H^6O^6)$.

Ce corps dérive de l'alcool méthylique, $C^2H^2(H^2O^2)$ par substitution de l'acide salicylique, $C^{14}H^6O^6$, aux éléments de l'eau. La fonction acide de l'acide salicylique se trouve ainsi neutralisée; mais sa fonction phénolique subsiste :

$$C^2H^2(C^{14}H^4[H^2O^2]O^4).$$

Aussi se dissout-il dans les alcalis.

On n'a pas écrit dans ces formules l'isomérie des acides para-oxybenzoïque et salicylique, qui n'entre pour rien dans les raisonnements. Pour l'inscrire, il suffirait de développer les trois acétylènes du noyau benzénique.

Comparons les expériences calorimétriques avec la théorie.

J'ai extrait l'*éther méthylsalicylique* de l'essence de Wintergreen ([1]), par des distillations fractionnées. Je possédais un échantillon ainsi préparé en 1872, lors de mes premiers travaux de Thermochimie sur l'acide salicylique. Je l'ai soumis à une nouvelle rectification à point fixe. Le liquide obtenu se dissolvait d'ailleurs sans résidu dans une solution alcaline.

L'éther méthylsalicylique étant presque insoluble dans l'eau pure, je l'ai dissous à froid ($22^{gr},8$) dans une solution de soude équivalente ($1^{éq} = 2^{lit}$). J'ai fait deux expériences qui ont été exactement semblables, quant aux

---

([1]) J'ai trouvé dans cette essence, après l'action des alcalis, quelques millièmes d'un isomère cristallisé de l'alcool campholique ou bornéol, $C^{20}H^{18}O^2$.

proportions relatives, aussi bien qu'aux résultats calorimétriques.

Un premier équivalent d'alcali, à 17°,9, a dégagé..........................	$+4^{Cal},00$	$+4^{Cal},20$
Un second équivalent d'alcali, à 17°,9, a dégagé..........................	$+0^{Cal},20$	

Le premier chiffre ne doit pas différer beaucoup de la chaleur que dégagerait la solution alcaline avec la solution aqueuse de l'éther méthylsalicylique faite à l'avance. En effet, la dissolution d'un liquide dans un autre liquide ne donne jamais lieu à une absorption de chaleur considérable. Mais je n'ai pu faire cette contre-preuve, la solubilité du composé dans l'eau étant trop minime pour se prêter aux mesures calorimétriques. Quoi qu'il en soit, la remarque précédente montre que la chaleur de neutralisation de l'éther méthylsalicylique est minime et comparable à celle d'un phénol à affinités faibles.

L'éther a été précipité ensuite de cette solution par l'acide chlorhydrique, et l'on a vérifié qu'il n'avait pas subi d'altération, ni donné lieu spécialement à une formation sensible d'acide salicylique : on s'en est assuré en le rectifiant de nouveau. Il en eût été tout autrement, comme on sait, si l'on eût fait bouillir la solution alcaline avant de la traiter par l'acide : en effet, une ébullition prolongée avec la soude décompose cet éther en alcool méthylique et salicylate de soude.

III. — *Acide benzylaloformique* (*mandelsaure*) $C^{14}H^6O^2(C^2H^2O^4)$.

Ce corps possède une constitution bien différente des deux précédents, l'oxygène étant transposé du résidu benzylique sur le résidu méthylique pour constituer l'acide formique, comme le montre la formule

$$C^{14}H^6O^4[-]+C^2H^2O^4=C^{14}H^6O^2[C^2H^2O^4].$$

C'est un acide monobasique, sans fonction phénolique.

J'en possède deux échantillons, l'un préparé autrefois, l'autre acheté récemment chez Kahlbaum : tous deux fort bien cristallisés.

Voici les expériences thermiques :

Chaleur de dissolution.

Cet acide étant beaucoup plus soluble dans l'eau que les corps précédents, j'en ai d'abord mesuré directement la *chaleur de dissolution*, en opérant sur $7^{gr},6$, en présence de 400^{gr} d'eau. J'ai trouvé à $17^{o},9$, pour $1^{mol} = 152^{gr}$ (2 essais) :

$$-3^{Cal},09.$$

Avec $1^{gr},9$ à 18°, en présence de 400^{cc} d'eau, j'ai obtenu : $-3^{Cal},1$.

Mais ce chiffre est moins précis que le premier, à cause de la dilution plus grande.

Chaleur de neutralisation.

			Cal
$C^{16}H^{8}O^{6}(1^{mol} = 8^{lit})$ +	$\frac{1}{2}NaO(1^{éq} = 2^{lit})$,	dégage, à $17^{o},5$.......	+ 6,74
»	+ 2^{e} $\frac{1}{2}NaO$	»	+ 6,88
»	+ 3^{e} $\frac{1}{2}NaO$	»	+ 0,24
		Total..........	$+13^{Cal},86$

La solution du même acide quatre fois plus diluée a fourni les résultats suivants :

			Cal
$C^{16}H^{8}O^{6}(1^{mol} = 32^{lit})$ +	$\frac{1}{2}NaO(1^{éq} = 8^{lit})$,	à $17^{o},9$....	+7,0
»	+ 2^{e} $\frac{1}{3}NaO$	»	+6,8
		Total..........	$+13^{Cal},8$

résultats concordants avec les précédents, quoique moins précis, à cause de la dilution.

L'acide benzylaloformique se comporte conformément

à la théorie, c'est-à-dire que le 1er équivalent d'alcali le sature complètement, ou sensiblement.

IV. — *Vanilline* ou *aldéhyde méthylprotocatéchique*

$$C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)O^2.$$

Ce principe dérive de l'aldéhyde protocatéchique, par substitution méthylique : $C^{14}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)O^2$.

Il diffère de l'acide anisique par une transposition d'oxygène, qui change, d'une part, la fonction acide en fonction aldéhyde et, d'autre part, ajoute une fonction phénolique

$$C^{14}H^2(H^2)(C^2H^4O^2)O^4 \text{ devenant } C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)O^4.$$

L'industrie fournit anjourd'hui la vanilline en cristaux très beaux et très bien définis. Voici les expériences thermiques que j'ai faites sur ce corps.

Chaleur de dissolution.

	Cal
$1^{gr},52$ dissous dans 300^{cc} d'eau ont fourni, pour la dissolution d'une molécule, $= 152^{gr}$, à $13°,7$ (2 essais concordants)........	$-5,20$

Chaleur de neutralisation.

	Cal
La solution de vanilline ($1^{mol} = 30^{lit}$) + Na O ($1^{éq} = 5^{lit}$), a dégagé, à $13°,6$ (2 essais)........	$+9,26$
» + 2e Na O » ...	$+0,00$

La vanilline se comporte donc réellement comme un phénol mono-atomique, dégageant à peu près la même quantité de chaleur que la seconde atomicité de l'acide para-oxybenzoïque ($+ 8^{Cal},8$).

V. — *Acide vanillique ou méthylprotocatéchique*

$$C^{16}H^8O^8, \quad \text{ou} \quad C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)O^4.$$

Une molécule pèse 168^{gr}.

Ce corps se rattache de trop près à la vanilline pour ne pas être étudié simultanément. En effet, il est l'acide nor-

mal, dérivé de cet aldéhyde. Il cumule les fonctions d'acide monobasique et de phénol mono-atomique. Voici mes expériences thermiques.

Chaleur de dissolution.

La chaleur de dissolution de l'acide vanillique dans l'eau, à 13°,9, a été trouvée, pour une molécule = 168^{gr} et en présence de 51^{lit} d'eau (2 essais) : — $5^{Cal},16$.

Cette quantité n'a pu être mesurée directement, à cause de la lenteur extrême de la dissolution de l'acide; mais on l'obtient aisément par voie indirecte. A cette fin, on effectue la dissolution de l'acide dans un alcali étendu, ce qui a lieu assez vite, et dans des conditions de mesure calorimétrique. Puis, on traite la liqueur, dans le calorimètre même, par une dose exactement équivalente d'un acide minéral, tel que l'acide sulfurique. Si l'on opère avec une dose d'eau convenable, l'acide vanillique demeure entièrement dissous. En admettant, conformément aux faits connus, que l'acide vanillique a été complètement déplacé dans la liqueur, il est facile d'en calculer la chaleur de neutralisation à l'état dissous et, par suite, sa chaleur même de dissolution. Ces opérations ont été exécutées après les expériences suivantes; elles ont donné le chiffre : — $5^{Cal},16$ (2 essais).

Chaleur de neutralisation.

L'acide cristallisé ($1^{gr},68$) a été dissous dans 1 équivalent de soude étendue :

	Cal
$C^{16}H^8O^8$ cristallisé + NaO ($1^{éq} = 35^{lit}$), à 13°,9 (2 essais) a dégagé	+ 7,48
En ajoutant à ce chiffre la chaleur de dissolution, prise avec le signe contraire, soit + 7,48 + 5,16, on obtient pour l'acide dissous	+12,64
On ajoute à la liqueur un 2ᵉ NaO	+ 9,74
» 3ᵉ NaO	+ 1,37
Total... ..	$+23^{Cal},75$

Les propriétés thermiques de cet acide sont donc celles d'un acide monobasique et d'un phénol monobasique. Elles répondent exactement à la théorie.

J'ai également vérifié la théorie sur les corps du groupe pipérique, groupe qui se rattache aussi à l'acide protocatéchique et qui offre un aldéhyde et un acide correspondants, dérivés des composés protocatéchiques par substitution de $2H^2O^2$ par le groupement $C^2H^4O^4$, dialcoolique, au lieu de $C^2H^4O^2$, mono-alcoolique, substitué à un seul H^2O^2 dans la série vanillique.

VI. — *Pipéronal ou aldéhyde méthylénoprotocatéchique*

$C^{16}H^6O^6$, ou $C^{14}H^2(C^2H^4O^4)O^{2}$.

Une molécule pèse 150gr.

Ce principe est un aldéhyde, sans fonction phénolique; les deux atomicités du générateur ayant été neutralisées par la substitution méthylénique.

La dissolution dans l'eau du pipéronal (fourni par Kahlbaum) est extrêmement lente; dans la soude, elle est un peu plus rapide. Dans les deux cas, il se produit une absorption de chaleur identique, soit $-0^\circ,04$ pour 1gr,50 mis en présence de 300cc de la solution alcaline diluée, à 16°. Sans tirer une valeur absolue d'un nombre si petit, il est cependant permis d'en conclure que la soude étendue ne dégage pas de chaleur appréciable, en se combinant avec ce composé dissous. Il ne possède donc pas de fonction phénolique.

VII. — *Acide pipéronylique, ou acide méthylénoprotocatéchique*

$C^{16}H^6O^8$ ou $C^{14}H^2(C^2H^4O^4)O^4$.

1 molécule = 166gr.

C'est l'acide qui dérive normalement de l'aldéhyde précédent.

La théorie montre qu'il doit être un acide monobasique, sans fonction phénolique, pour les mêmes motifs que le pipéronal.

La dissolution dans l'eau est trop lente et trop faible pour donner lieu à des mesures exactes. On s'est borné à dissoudre l'acide pipéronylique ($12^{gr},45$ d'acide) dans une solution alcaline.

$C^{16}H^6O^6$ solide + NaO ($1^{éq} = 8^{lit}$), à $16^{o},1$, a

dégagé (2 essais)........................	$+3^{Cal},9$	$+4^{Cal},2$
» + 2ᵉ NaO »	$+0\ ,3$	

Le premier nombre est la différence entre la chaleur de dissolution dans l'eau et la chaleur de neutralisation. En admettant cette dernière égale approximativement à $+13^{Cal},0$, la *chaleur de dissolution* dans l'eau serait environ : $-9^{Cal},1$.

En tous cas, le deuxième équivalent de soude ne produit qu'un dégagement de chaleur insignifiant : ce qui est conforme à la théorie.

VIII. — *Acide pipérique.*

Cet acide, de constitution complexe, répond à la formule

$$C^{24}H^{10}O^8 = 218^{gr}.$$

Il m'a été fourni par Kahlbaum.

On l'a dissous ($10^{gr},9$) dans $1^{éq}$ de soude ($NaO = 8^{lit}$).

Ce qui a fourni, à 16°, (2 essais).........	$+2^{Cal},54$
Un deuxième NaO »	$+0^{Cal},00$

D'après ces données, la *chaleur de dissolution* dans l'eau peut être évaluée à

$$-13,0+2,5=-10^{Cal},5.$$

Ces résultats montrent que l'acide pipérique est un acide monobasique, sans fonction phénolique. Ceci est conforme à la théorie, qui le dérive d'un acide monobasique et diphé-

nolique, dont une substitution méthylénique aurait saturé les deux atomicités phénoliques :

$$C^{22}H^6(C^2H^4O^4)O^4, \text{ dérivé de } C^{22}H^6(H^2O^2)(H^2O^2)O^4.$$

IX. — *Acide vératrique.*

Cet acide répond à la formule

$$C^{18}H^{10}O^8 = 182.$$

On admet que c'est un dérivé diméthylprotocatéchique. Il m'a été fourni autrefois par Merck.

On l'a dissous dans une solution alcaline étendue, opération lente et pénible. On a trouvé :

Par l'action de NaO étendue, à 12°,4 (2 essais).	$+6^{Cal},9$
Le deuxième NaO........................	$+0^{Cal},0$

La *chaleur de dissolution* peut être évaluée à

$$-13,0+6,9=-6^{Cal},1.$$

Les chiffres ci-dessus montrent que l'acide pipérique est un acide monobasique, sans fonction phénolique; les deux atomicités phénoliques de l'acide protocatéchique ayant été neutralisées par deux substitutions méthyliques, suivant un procédé analogue à celui de l'acide anisique. Admettons, en effet, que l'acide vératrique est représenté par la formule $C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(C^2H^4O^2)O^4$; il dériverait régulièrement de l'acide protocatéchique

$$C^{14}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)O^4.$$

J'ai contrôlé la théorie par d'autres épreuves, faites sur divers composés neutres du même groupe.

X. — *Aldéhyde anisique* ou *méthylpara-oxybenzoïque*

$$C^{16}H^8O^4 \quad \text{ou} \quad C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^2 = 136^{gr}.$$

Ce corps a été préparé dans mon laboratoire, ainsi que le suivant. Cet aldéhyde, dissous par une solution étendue

de soude ($1^{gr},3$ d'aldéhyde dans 300^{cc}), n'a pas dégagé une quantité de chaleur notable. Il se comporte à cet égard comme l'aldéhyde benzoïque; il ne possède donc pas la fonction phénolique.

XI. — *Alcool anisique* ou *méthylpara-oxybenzoïque*

$C^{16}H^{10}O^4$ ou $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)O^2 = 138^{gr}$.

Ce corps, traité de même par la soude ($1^{gr},3$ d'alcool anisique dans 300^{cc}), n'a pas non plus dégagé de chaleur; il ne possède donc pas la fonction phénolique.

XII. — *Anisol* ou *éther méthylphénique*

$C^{14}H^8O^4$ ou $C^{12}H^4(C^2H^4O^2)$.

A ces trois termes fondamentaux de la série anisique, j'ai joint l'anisol, préparé dans mon laboratoire. Ce corps demeure insoluble dans la solution alcaline étendue : c'est un éther mixte, dans lequel la fonction phénolique a été neutralisée.

XIII. — *Anéthol*

$C^{20}H^{12}O^2 = 148^{gr}$.

L'anéthol, principe cristallisé de l'essence d'anis, $C^{20}H^{12}O^2$, s'est comporté de même : ce qui s'accorde avec la constitution attribuée à ce corps (méthylanol).

XIV. — *Salicine* ou *éther glucososaligénique*

$C^{26}H^{18}O^{14}$ ou $C^{14}H^6O^2(C^{12}H^{12}O^{12}) = 286^{gr}$.

Ce corps a donné par sa dissolution dans l'eau :

($3^{gr},575$ dans 400^{cc}), à $17°,7$ (2 essais) : $-2^{Cal},93$.

La solution précédente, traitée par NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$), n'a pas dégagé une quantité sensible de chaleur.

La salicine répond donc à la neutralisation de la fonction phénolique de la saligénine (*voir* ce Volume, p. 171).

XV. — *Eugénol.*

$C^{20}H^{12}O^4$ ou $C^{18}H^6(H^2O^2)(C^2H^4O^2)$.

Poids moléculaire = 164^{gr}.

L'*eugénol* (principe de l'essence de girofles), est à peu près insoluble dans l'eau. Il a été purifié par rectification. Il s'est dissous aisément dans une solution de soude.

J'ai opéré avec $8^{gr},2$ d'eugénol et 400^{cc} de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$). J'ai obtenu (2 essais) :

		Cal
$C^{20}H^{12}O^4$ liquide + NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$).........		+5,77
Un 2e équivalent NaO	»	+0,86
En ajoutant $\frac{1}{2}$NaO	»	+0,00
	Total:.............	$+6^{Cal},63$

C'est donc un phénol mono-atomique, un éther méthylique analogue à l'anisol. Il dérive d'un phénol di-atomique, dont une seule atomicité a été neutralisée par l'éthérification.

Ces propriétés, déduites des expériences thermiques, sont conformes à la constitution que l'on assigne, en général, à l'eugénol.

XVI. — *Acide toluénosulfurique* (*para*), $C^{14}H^8S^2O^6$.

Ce corps se comporte comme un acide simplement monobasique, sans fonction phénolique, ainsi qu'on devait d'ailleurs s'y attendre.

C'est ce que j'ai vérifié sur un très beau sel de potasse, préparé par M. Vogt.

$C^{14}H^7KS^2O^6,H^2O^2 = 228^{gr}$ ($5^{gr},07$ dissous dans 300^{gr} d'eau, à $11°,5$)....	$-5^{Cal},02$
La liqueur traitée par KO ($1^{éq} = 2^{lit}$)..............	$+0^{Cal},00$

XVII. — De même le *benzinosulfate de soude* dissous, $C^{12}H^5NaS^2O^6$, n'a donné lieu, avec la soude, qu'à un phénomène thermique très faible.

L'ensemble de ces résultats montre la concordance parfaite entre les indications thermiques et les théories chimiques relatives aux fonctions phénoliques complexes. C'est un nouvel et précieux instrument de recherche, mis entre les mains des expérimentateurs.

SUR LA NEUTRALISATION DES ACIDES AROMATIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Voici des expériences faites sur divers acides aromatiques ou congénères : expériences qu'il convient de joindre à celles déjà données sur les acides oxybenzoïques (ce Volume, p. 145), et sur les acides anisique, vanillique, pipérique et pipéronylique (ce Volume, p. 187, 188, 189).

I. — *Acide mellique* : $C^{24}H^6O^{24} = 342^{gr}$.

Ce remarquable acide, dérivé de la benzine et de l'acide carbonique, $C^{12}H^6 + 6C^2O^4$, est regardé comme un acide hexabasique à fonction simple.

On connaît, en effet, six dérivés, formés par l'addition successive de 1 à 6 équivalents d'acide carbonique à la benzine,

$$C^{12}H^6 + 1, 2, \ldots 6C^2O^4$$

dérivés monobasique, bibasique, ..., hexabasique.

Depuis l'acide benzoïque, monobasique,

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4;$$

l'acide phtalique, bibasique, et ses isomères,

$$C^{12}H^{6} + 2\,C^{2}O^{6} = C^{16}H^{6}O^{8}$$

jusqu'à l'acide mellique, hexabasique

$$C^{12}H^{6} + 6\,C^{2}O^{4} = C^{24}H^{6}O^{24};$$

Tous ces corps ne possèdent qu'une seule fonction, la fonction acide.

Il m'a paru intéressant d'en comparer les chaleurs de neutralisation.

J'ai trouvé, il y a quinze ans, pour le premier terme, l'acide benzoïque

$C^{14}H^{6}O^{4}$ dissous + NaO étendue... $+13^{Cal},5$;

valéur analogue à la chaleur de neutralisation des acides acétique, azotique, chlorhydrique, etc., bref, à celle des acides monobasiques normaux.

M. Colson a étudié récemment dans mon Laboratoire les trois acides phtaliques isomères (1). Un seul d'entre eux, l'acide orthophtalique, a pu être examiné dans l'état dissous, en raison de l'insolubilité presque absolue des acides méta et paraphtalique. Cet acide a fourni, vers 15° :

$C^{16}H^{6}O^{8}$ dissous + NaO étendue.	$+14^{Cal},7$
» + 2ᵉ NaO......	$+12^{Cal},6$
Total..	$+27^{Cal},3$, ou $+13^{Cal},65 \times 2$.

Pour compléter cette étude, j'ai cru utile d'étudier aussi l'acide mellitique, hexabasique. J'ai opéré sur deux dissolutions, inégalement concentrées : l'une contenait 1 molécule d'acide dissous dans 24^{lit}, l'autre dans 96^{lit}.

Chaleur de dissolution.

Donnons d'abord la chaleur de dissolution de l'acide mellique ($4^{gr},275$ dans 300^{gr} d'eau).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 20 juillet 1885, p. 245.

Pour $C^{24}H^6O^{24} = 342^{gr}$, dans 2 essais à 20°,4, j'ai trouvé : $+ 3^{Cal},67$; chiffre exact à $\pm\ 0^{Cal},2$ près.

Avec $1^{gr},425$ dans 400^{gr}, on a trouvé $+ 3^{Cal},8$; mais ce chiffre est moins sûr, à cause de la petitesse de la variation thermique observée (+ 0°,04).

Il est très remarquable d'obtenir ainsi un dégagement de chaleur dans la dissolution d'un acide oxygéné, et qui ne fournit pas d'hydrate.

Chaleur de neutralisation.

Une molécule dans 24^{lit} (2 essais), à 20°,7. On a trouvé

					Cal	
$^{24}H^6O^{24}$	($1^{mol} = 24^{lit}$)	+ NaO	($1^{éq} = 4^{lit}$)		+ 14,64	
»	»	+ 2^e NaO	»		+ 14,64	+ 43,80 ou + 14,60 × 3.
»	»	+ 3^e NaO	»		+ 14,52	
»	»	+ 4^e NaO	»		+ 13,48	
»	»	+ 5^e NaO	»		+ 12,72	+ 38,88 ou + 12,96 × 3.
»	»	+ 6^e NaO	»		+ 12,68	
				Total.......		$+ 82^{Cal},68$ ou $+ 13^{Cal},78 \times 6$.

Avec 1 molécule dissoute dans 96 litres, j'ai obtenu sensiblement les mêmes chiffres, dans les limites d'erreur, soit :

	Cal	
1er NaO....	+ 14,8	
2e NaO....	+ 14,9	+ 44,5 ou + 14,8 × 3;
3e NaO....	+ 14,8	
3e NaO....	+ 13,4	
4e NaO....	+ 12,6	+ 38,2 ou + 12,7 × 3.
5e NaO....	+ 12,2	
Total....		$+ 82^{Cal},7$ ou $+ 13^{Cal},8 \times 6$.

On voit par là que les six équivalents basiques de l'acide mellique jouent en général un rôle comparable à celui des acides monobasiques : ce qui est conforme à la théorie. La valeur moyenne est la même que pour les acides benzoïque, acétique, chlorhydrique, etc.

Si l'on entre dans le détail, on voit encore que les trois

premiers équivalents basiques jouent un rôle un peu différent des trois autres, leur chaleur de neutralisation étant plutôt comparable à celle de l'acide oxalique qu'à celle de l'acide acétique; tandis que les trois derniers équivalents dégagent un peu moins de chaleur. La même remarque s'applique aux deux basicités de l'acide orthophtalique. Sous ce rapport, ces acides polybasiques s'écartent de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, corps dont le sel acide dissous se forme en dégageant un peu moins de chaleur que le sel neutre.

En somme, les chaleurs de neutralisation des acides polybasiques qui dérivent de la benzine sont conformes à la théorie et confirment ce résultat : que le caractère d'acide vrai répond, dans l'état dissous, à une quantité de chaleur sensiblement constante, quelle que soit la diversité de composition des éléments constitutifs de l'acide.

II. — *Acide quinique*, $C^{14}H^{12}O^{12} = 192^{gr}$.

L'acide quinique se rattache à la série aromatique, puisqu'il engendre le quinon et l'hydroquinon dans un grand nombre de réactions. Il est réputé dériver par addition de cette série fondamentale. De là l'intérêt de son étude thermique. J'ai opéré dans 2 échantillons bien cristallisés, d'origine différente.

Chaleur de dissolution.

J'ai opéré avec $9^{gr},6$ dans 400^{gr} d'eau (2 essais).

$$C^{14}H^{12}O^{12} = 192^{gr} + \text{eau } (8^{lit}), \text{ à } 17^{\circ}3 : \ -3^{Cal},045.$$

La dissolution est immédiate, lorsqu'on a soin d'opérer avec l'acide finement pulvérisé.

Chaleur de neutralisation.

J'ai opéré avec deux liqueurs de concentration inégale : l'une contenait $4^{gr},08$ d'acide avec 400^{cc} d'eau, soit

1 molécule = 16^{lit}, l'autre était deux fois aussi concentrée.

1° $C^{14}H^{12}O^{12}(1^{mol} = 16^{lit}) + KO(1^{éq} = 2^{lit})$, à 17°,5. + $13^{Cal},42$

2° Avec la liqueur la plus concentrée, j'ai fractionné la saturation

$$C^{14}H^{12}O^{12}(1^{mol} = 8^{lit}) + \tfrac{1}{2}NaO, \text{à } 17°,0 \ldots + 6^{Cal},54$$
$$\text{» » } + \tfrac{1}{2}NaO \ldots\ldots\ldots + 6^{Cal},69$$
$$+ 13^{Cal},23$$

Le nombre total se confond avec le précédent, vu les limites d'erreur. Il est, d'ailleurs, plus exact pour les mesures faites avec la liqueur la plus concentrée.

Ces dernières montrent, en outre, que l'action est proportionnelle à la dose d'alcali.

Enfin, les expériences consécutives, faites en ajoutant aux liqueurs un deuxième et un troisième équivalents d'alcali, n'ont pas donné lieu à des phénomènes thermiques notables.

On voit par là que l'acide quinique ne possède pas la fonction phénolique. Quant à la fonction alcoolique, elle n'est pas manifeste dans des liqueurs si étendues : mais il est probable qu'elle apparaîtrait dans des solutions plus concentrées.

III. — *Acide camphorique,* $C^{20}H^{16}O^{8} = 200^{gr}$.

Cet acide, obtenu par l'oxydation du camphre, n'appartient certainement pas à la série aromatique, à laquelle on a essayé quelquefois de rattacher les corps du groupe camphénique.

Chaleur de neutralisation.

J'ai employé des acides de deux origines, l'un préparé par moi, dans mon laboratoire, il y a trente-cinq ans; l'autre récemment acheté chez Kahlbaum. On a opéré, d'une part, avec l'acide cristallisé et, d'autre part, avec l'acide dissous.

1° *Acide cristallisé.* — $7^{gr},5$ (acide préparé par moi) dans 300^{cc} de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$)

$C^{20}H^{16}O^8 + 4NaO$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à $17°,6$........	$+25^{Cal},87$
$7^{gr},5$ (acide de Kahlbaum) dans 300^{cc} de soude.	
$C^{20}H^{16}O^6 + 4NaO$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à $17°,6$........	$+25^{Cal},95$
Moyenne.........	$+25^{Cal},91$

2° *Acide dissous.* — On a dissous à l'avance $2^{gr},5$ d'acide (Kahlbaum) dans 500^{cc} d'eau (2 essais), puis on a neutralisé la liqueur par une solution alcaline.

				Cal
$C^{20}H^{16}O^8$ ($1^{mol} = 40^{lit}$)	$+$ NaO	($1^{éq} = 4^{lit}$), à $17°,7$......		$+13,57$
»	$+ 2^e$ NaO	»	......	$+12,70$
»	$+ 3^e$ NaO	»	......	$+0,47$
				$+26^{Cal},74$

L'action du 3e équivalent ne répond qu'à un échauffement de $+0°,009$, et comporte une erreur de $+0^{Cal},3$.

Avec l'acide d'une autre origine, j'ai obtenu :

$C^{20}H^{16}O^8$ ($1^{mol} = 40^{lit}$) $+ 2NaO$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à $18°,3$... $+26^{Cal},24$.

L'acide camphorique est donc un acide bibasique, sans fonction phénolique. Le premier équivalent d'alcali dégage un peu plus de chaleur que le second; précisément comme l'acide phtalique, et conformément à ce qui arrive avec l'acide mellique.

On ne croit pas devoir donner les mesures relatives à la *chaleur de dissolution* de l'acide camphorique, parce que cette opération directe est trop lente; mais, d'après les chiffres ci-dessus, cette quantité doit être voisine de $-0^{Cal},5$.

IV. — *Acide méconique* : $C^{14}H^{4}O^{14},3H^2O^2 = 254^{gr}$.

Cet acide, dont la place est assez incertaine dans les séries organiques, est réputé tribasique. J'ai opéré sur un échantillon acheté chez Merck et très bien cristallisé. Voici les expériences thermiques qui le concernent.

Chaleur de dissolution.

$3^{gr},175$ dissous dans 500^{gr} d'eau à $12^{\circ},7$ ont donné pour la molécule : — $9^{Cal},10$ (2 essais concordants).

Chaleur de neutralisation (2 essais).

			Cal	
Acide dissous ($1^{mol} = 40^{lit}$) +	NaO($1^{éq} = 2^{lit}$).		+14,4	$+28^{Cal},0$
	+ 2^e NaO	»	+13,6	
	+ 3^e NaO	»	+ 8,7	$+ 9^{Cal},4$
	+ 4^e NaO	»	+ 0,7	
			Total.....	$+37^{Cal},4$

Ces nombres rappellent ceux que nous avons observés, M. Louguinine et moi, avec l'acide phosphorique (ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 83). Ils indiquent que l'acide méconique est réellement bibasique, avec une fonction accessoire, congénère de l'acidité, et analogue ou identique avec la fonction phénolique.

V. — *Acide acrylacétique*

$C^{10}H^6O^6$ ou $C^4H^2O^2(C^6H^4O^4) = 114^{gr}$.

Je dois à l'obligeance de M. Demarçay un échantillon de ce corps, appelé à l'origine *acide tétrique*. Il est très bien cristallisé.

Chaleur de dissolution.

$2^{gr},85$ dissous dans 400^{gr} d'eau ont donné, pour la molécule, à $12^{\circ},7$ .... — $3^{Cal},90$

Chaleur de neutralisation.

Acide dissous ($1^{mol} = 16^{lit}$) + NaO($1^{éq} = 18^{lit}$).... $+12^{Cal},5$

On ajoute $\frac{1}{2}$NaO ; résultat nul sensiblement.

C'est donc un acide monobasique, à fonction simple.

On remarquera à quel point persiste la caractéristique thermique de la chaleur de neutralisation de l'acidité véritable, caractéristique qui oscille autour de $+13^{Cal}$, pour les acides organiques les plus variés : aussi bien pour les acides à fonction simple que pour les acides complexes ; aussi bien pour les acides exempts d'oxygène, tels que l'acide ferrocyanhydrique, que pour les acides minéraux proprement dits.

SUR DIVERS PHÉNOLS;

Par M. BERTHELOT.

J'ai étendu l'étude du phénol normal à ses homologues, les crésylols et le thymol ordinaire, ainsi qu'aux phénols dérivés de la naphtaline, les naphtols. Cette étude fournit de nouveaux résultats, propres à confirmer la similitude d'action thermochimique des isomères de même fonction ; similitude déjà établie par mes recherches sur les acides éthylsulfurique et iséthionique, et sur un grand nombre d'autres isomères. J'ai joint à ces expériences la mesure de la chaleur de formation du quinon vert, combinaison de quinon et d'hydroquinon ; j'ai aussi examiné l'action des alcalis sur divers corps réputés appartenir à la classe des quinons; enfin j'ai défini la chaleur de neutralisation de l'alizarine par les alcalis.

I. — *Crésylol* (*para*), $C^{14}H^{8}O^{2} = 108^{gr}$.

Ce produit se présentait en gros cristaux, fournis par Kahlbaum.

Chaleur de dissolution.

$5^{gr},4$ ont été dissous dans 500^{gr} d'eau.

On a obtenu ainsi, pour la molécule :

A 11°,4 (2 essais) .... $-2^{Cal},08$

Chaleur de neutralisation.

$C^{14}H^8O^2(1^{éq} = 10^{lit}) + NaO(1^{éq} = 2^{lit})$, 2 essais.	$+7^{Cal},79$
On ajoute $\frac{1}{2}NaO$...........................	$+0^{Cal},40$
Total............	$+8^{Cal},19$

II. — *Crésylol (ortho).*

Masse lamelleuse rayonnée, fournie par Kahlbaum.

Chaleur de dissolution.

$5^{gr},4$ dans 500^{gr} d'eau.

On a obtenu pour la molécule :

A $11^{\circ},4$ (2 essais)......................... $-2^{Cal},13$

Chaleur de neutralisation.

$C^{14}H^8O^2(1^{éq} = 10^{lit}) + NaO(1^{éq} = 2^{lit})$ (2 essais)..	$+7^{Cal},64$
On ajoute $\frac{1}{2}$ NaO...........................	$+0^{Cal},43$
Total............	$+8^{Cal},27$

On voit que les deux isomères fournissent des nombres extrêmement voisins pour les chaleurs de dissolution et de neutralisation. Ces nombres sont en outre très voisins de ceux du phénol normal, homologue commun des deux crésylols.

III. — *Thymol tiré de l'essence de thym*

$C^{20}H^{14}O^2 = 150^{gr}$.

J'ai opéré sur un échantillon cristallisé depuis trente ans, donné autrefois par M. Lallemand à M. Biot. Ce corps est trop peu soluble dans l'eau pour que l'on ait pu opérer sur sa dissolution. On a dissous 5^{gr} de thymol dans 300^{cc} de $NaO(1^{éq} = 2^{lit})$, soit

$C^{20}H^{14}O^2$ cristallisé $+ \frac{1}{2}$ NaO $(1^{éq} = 2^{lit})$, à $11^{\circ},2$ (2 essais),

ce qui a dégagé : $+ 5^{Cal},73$.

Un autre essai, fait avec un seul équivalent de soude, a duré un temps très long et a fourni $5^{Cal},2$. Mais la durée de la réaction diminue la précision du chiffre obtenu. Par contre, on a pu étudier l'action de plusieurs équivalents successifs d'alcali. On a pu constater cette fois que $\frac{1}{2}NaO$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) additionnel ne donnait lieu, par une action d'ailleurs instantanée, qu'à des phénomènes thermiques insignifiants.

On remarquera que le nombre $+5^{Cal},73$ ne diffère pas sensiblement de celui que l'on obtient en partant :

Soit des deux crésylols solides : $+6^{Cal},01$ et $+6^{Cal},14$;

Soit du phénol solide : $+5^{Cal},9$.

Le thymol se comporte donc comme ses homologues, et par suite sa chaleur de dissolution peut être regardée comme également voisine de $-2^{Cal},0$.

Tous ces chiffres se rapportent à un échantillon très ancien et très pur, cristallisé, je le répète, il y a trente ans. Cette remarque est essentielle.

On pourrait en obtenir de bien différents, si l'on opérait avec un thymol récemment fondu, ou récemment précipité. En effet, en traitant immédiatement les solutions alcalines de thymol des opérations précédentes par l'acide chlorhydrique étendu, et en mesurant la chaleur dégagée, j'ai trouvé à diverses reprises des nombres trop faibles de $2^{Cal},90$ et $3^{Cal},06$; le thymol était, d'ailleurs, toujours séparé sous forme de cristaux. Ce déficit représente la chaleur de fusion retenue par le corps; ou plus exactement le travail nécessaire pour passer de son état initial à son état final. Il montre que le thymol se comporte à cet égard comme l'hydrate de chloral, sur lequel j'ai signalé des écarts analogues (ce Recueil, 5e série, t. XII, p. 540 et 564). Les corps analogues au camphre par leurs propriétés sont sujets à de tels écarts.

Passons maintenant à des phénols non homologues.

IV. — *Naphtol α* : $C^{20}H^8O^2 = 144^{gr}$.

Ce corps a été fourni par Kahlbaum.

On n'a pas pu mesurer l'action de l'eau sur les naphtols, à cause de leur insolubilité.

Chaleur de neutralisation.

$7^{gr},2$ ont été dissous dans leur équivalent de NaO ($1^{éq} = 8^{lit}$), à $12°,2$ (2 essais).........	$+2^{Cal},84$
On ajoute un 2ᵉ NaO.......................	$+0^{Cal},20$
Total..........	$+3^{Cal},04$

Ce nombre est la somme de deux effets, la dissolution et la neutralisation. La solution est lente.

V. — *Naphtol β* : $C^{20}H^8O^2 = 144^{gr}$.

Fourni par Kahlbaum.

Chaleur de neutralisation.

$7^{gr},2$ ont été dissous dans leur équivalent de NaO ($1^{éq} = 8^{lit}$), à $12°,2$ (2 essais).........	$+2^{Cal},19$
On ajoute un 2ᵉ NaO.......................	$+0^{Cal},00$
Total...... ...	$+2^{Cal},19$

La solution est rapide.

D'après ces nombres, les deux naphtols isomères se comportent à peu près de la même manière. Leur insolubilité dans l'eau n'a pas permis de compléter cette discussion, en les comparant dans l'état dissous avec les phénols de la série benzénique.

VI. — *Quinon vert*, $C^{12}H^4O^4$, $C^{12}H^6O^4 = 218^{gr}$.

Ce curieux composé résulte de l'union du quinon et de l'hydroquinon. J'en ai étudié la formation dans l'état dissous et dans l'état cristallisé. Pour définir complètement cette dernière formation, il est nécessaire de con-

naître la chaleur de dissolution dans l'eau des deux composants.

C'est pourquoi on a d'abord mesuré la chaleur de dissolution dans l'eau du quinon ($7^{gr},0$ dans 1^{lit}); 2 essais, à 13°, ce qui a donné

$$\text{Pour } C^{12}H^{6}O^{2} = 108^{gr} : -3^{Cal},77.$$

Un essai antérieur, fait avec M. Werner, avait donné $-4^{Cal},23$, nombre dont l'écart avec le précédent s'explique par la lenteur de la dissolution du quinon (une demi-heure) et la grandeur des corrections de refroidissement. Je prendrai la moyenne : $-4^{Cal},00$.

La chaleur de dissolution de l'hydroquinon ($7^{gr},10$ dans 500^{cc}) a été trouvée à 13° (2 essais) :

$$\text{Pour } C^{12}H^{6}O^{4} = 110^{gr} : -4^{Cal},155.$$

Nous avions trouvé précédemment $-4^{Cal},18$ à 9°,9. La durée plus courte de l'expérience donne ici plus de précision aux mesures.

Formation du quinon vert dissous.

J'ai mêlé les deux liqueurs, dans les proportions exactes des équivalents ; le mélange a rougi aussitôt, en dégageant à 13° : $+0^{Cal},50$, avant toute précipitation.

Ce chiffre peut être regardé comme mesurant la chaleur de formation du quinon vert dans l'état dissous ; condition dans laquelle il est probablement en partie dissocié, quoique la coloration foncée des liqueurs indique la formation, au moins partielle, du nouveau composé.

Dans un autre essai, j'ai opéré sur une liqueur plus étendue, formée avec 100^{cc} de la précédente solution de quinon, 500^{cc} d'eau et 50^{cc} de la solution correspondante d'hydroquinon. Rien ne s'est précipité, même après quelque temps, et il s'est dégagé $+0^{Cal},6$: valeur moins sûre que la précédente, à cause de la faiblesse de la variation thermométrique.

Formation du quinon vert cristallisé.

Cette formation a lieu dans la première liqueur, après quelques instants. La cristallisation s'opère rapidement, en dégageant en tout, à partir des deux liqueurs composantes, $+10^{Cal},85$.

La détermination, deux fois répétée, a donné les mêmes chiffres, à un centième près. Elle s'applique à un système en partie cristallisé, en partie dissous; ce qui ne permet pas d'appliquer le chiffre précédent à la transformation totale du quinon et de l'hydroquinon en quinon vert cristallisé.

Pour tenir compte de la portion restée dissoute, j'ai recueilli, séché sur la chaux vive et pesé le quinon vert formé dans les expériences précédentes. J'ai trouvé ainsi, pour deux opérations : $8^{gr},86$ de quinon vert précipité, au lieu de $14^{gr},08$. $5^{gr},92$ étaient donc restés dissous dans un litre et demi de liqueur : ce qui donne une solubilité de 1 partie de quinon vert dans 300 parties d'eau environ. Ces chiffres expliquent bien pourquoi l'expérience faite avec la liqueur trois fois plus étendue n'a donné lieu à aucun précipité.

Ceci étant posé, il est facile de calculer la chaleur dégagée, pour le cas où tout le quinon vert serait séparé sous forme solide.

Voici le détail du calcul d'une expérience. 500^{cc} d'une solution renfermant $3^{gr},45$ de quinon, à $13°,66$, et 252^{cc} d'une solution renfermant $3^{gr},55$ d'hydroquinon, à $13°,29$, ont été mélangés. La température du liquide s'est élevée aussitôt de $+0°,022$, au-dessus de celle calculée pour le mélange; cela avant toute précipitation. A la seconde minute, la précipitation s'est faite, et le maximum a été atteint presque aussitôt, c'est-à-dire dès la troisième minute; il répondait à une élévation totale de $+0°,470$, depuis la température initiale. Le système n'a pas varié de

température pendant les deux minutes consécutives ; c'est-à-dire qu'il n'y avait aucune correction de refroidissement.

D'autre part, la masse du système réduite en eau (liquide, calorimètre, thermomètre, molette de platine) représente 761^{gr}. La chaleur dégagée s'élevait dès lors : pour la réaction dans l'état liquide, à

$$+0,022 \times 761 = +16^{cal},74 \ (7^{gr},04 \text{ de matière});$$

pour la réaction totale, avec précipitation, à

$$+0,47 \times 761 = +357^{cal},67 \ (7^{gr},04 \text{ de matière}).$$

La première quantité se rapporte à $3^{gr},55$ d'hydroquinon. Pour 108^{gr}, elle donne $+0^{Cal},514$.

La seconde quantité répond à la formation de $\frac{1}{2}\,8^{gr},86$, soit $4^{gr},43$ de quinon vert, actuellement précipité, et de $2^{gr},61$ du même corps demeuré dissous. Or la formation de ce dernier poids du corps dissous dégage, d'après l'expérience ci-dessus : $+6^{cal},11$.

D'où il suit que la formation de $4^{gr},43$ de quinon vert cristallisé a dégagé : $357,67 - 6,11 = 351^{cal},56$. Ce qui fait pour $C^{12}H^4O^4, C^{12}H^6O^4 = 218^{gr}$: $+17^{Cal},34$.

D'ailleurs la dissolution du quinon, $C^{12}H^4O^4$, absorbe	$-4^{Cal},00$
Celle de l'hydroquinon, $C^{12}H^6O^4$	$-4^{Cal},17$
Total	$-8^{Cal},17$

On a donc, pour la formation du quinon vert cristallisé, à partir de ses composants cristallisés :

$$+17,34 - 8,17 = +9^{Cal},17.$$

L'autre expérience a donné : $+17^{Cal},17$ et $+9^{Cal},00$ pour les mêmes valeurs. Les moyennes sont $+17^{Cal},25$ et $+9^{Cal},08$.

En résumé, j'ai trouvé

	Cal
$C^{12}H^4O^4$ dissous + $C^{12}H^6O^4$ dissous = $C^{12}H^4O^4, C^{12}H^6O^4$ cristallisé.	+17,25
$C^{12}H^4O^4$ dissous + $C^{12}H^6O^4$ dissous = $C^{12}H^4O^4, C^{12}H^6O^4$ dissous..	+ 0,51
$C^{12}H^4O^4$ cristallisé + $C^{12}H^6O^4$ cristallisé = Quinon vert cristallisé.	+ 9,18

Cette chaleur de formation est considérable.

VII. — *Quinons divers.*

J'ai étudié l'action thermique des solutions alcalines sur divers corps désignés sous le nom de *quinons*, tels que l'anthraquinon et le phénanthraquinon. J'opérais sur des échantillons très beaux et bien cristallisés. Mais ces composés ne se sont pas dissous et n'ont donné lieu à aucun phénomène thermique. Le fluorénoquinon de M. Barbier est demeuré également sans action. La phlorone, dont je possédais un échantillon en jolis cristaux donnés par M. Rommier, ne s'est guère dissoute mieux dans la solution de soude que dans l'eau et n'a pas dégagé de chaleur. Cependant la liqueur a bruni fortement, probablement par suite de la présence d'une trace de matière étrangère.

Aucun de ces composés n'est donc, à proprement parler, assimilable au quinon ordinaire : résultat conforme d'ailleurs aux opinions de beaucoup de chimistes.

Le nom de *quinon* donné à ces corps est impropre : ce sont en réalité des dérivés par oxydation des carbures d'hydrogène, comparables à l'acétone, à l'oxyde d'allylène, au camphre. Rappelons, en effet, que j'ai formé l'acétone par l'oxydation directe du propylène, et l'oxyde d'allylène par l'oxydation directe de l'allylène, ainsi que le camphre par l'oxydation directe du camphène. La grande stabilité de l'anthraquinon (oxanthracène) et sa résistance aux alcalis rappellent la stabilité analogue du camphre et de l'oxyde d'allylène. Il y aurait lieu probablement de former de nouvelles classes de corps avec ces composés, qui dérivent par oxydation des carbures d'oxygène, classes ana-

logues à la classe nouvelle des camphres ou carbonyles que j'ai proposé d'instituer (1).

VIII. — *Alizarine*, $C^{28}H^8O^8 = 240$.

On sait que cette importante matière colorante se dissout aisément dans les alcalis. Elle forme avec les bases terreuses des composés bibasiques, précipitables principalement dans les solutions ammoniacales. Cette circonstance, jointe à sa formule et à son mode de formation au moyen de l'anthracène, a fait assimiler l'alizarine à un phénol diatomique. Pour contrôler cette opinion, j'ai étudié l'action thermique d'une solution de soude sur l'alizarine. La solubilité de l'alizarine dans l'eau étant trop faible pour permettre d'opérer sur ses solutions aqueuses, j'ai employé l'alizarine solide. J'opérais sur un très bel échantillon d'alizarine sublimée, en aiguilles magnifiques. J'ai employé 3^{gr} de ce corps, en présence de la soude étendue NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$ et $1^{éq} = 28^{lit}$), à $13°,0$ et $13°,7$.

		Cal	Cal	Cal
$C^{28}H^8O^8$ cristallisé + NaO étendue a fourni		+5,17 et	+5,13 moyenne	+5,15
»	+ 2^e NaO »	+0,65	+0,63	+0,64
	Total......	$+5^{Cal},82$	$+5^{Cal},76$	$+5^{Cal},79$

Comme contrôle, j'ai ajouté à la liqueur, dans la seconde expérience, faite à 14°, une quantité d'acide strictement équivalente à la soude, pour 2HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$); ce qui a dégagé : $+21^{Cal},35$. Cette quantité, ajoutée à $+5,76$, donne une somme : $+27^{Cal},11$, ou $+13^{Cal},56 \times 2$. On aurait dû trouver : $+13^{Cal},92 \times 2$. L'écart 0,72 représente les erreurs d'expérience ($\pm 0,4$ environ), jointes à la chaleur de dissolution de la petite quantité d'alizarine demeurée dissoute. Quant à l'alizarine précipitée, il semble difficile d'admettre qu'elle se soit séparée unie à $6^{éq}$ d'eau,

(1) Ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 460.

comme il arrive pour l'alizarine cristallisée dans un milieu aqueux. Car la formation de cet hydrate aurait dû donner un dégagement de chaleur complémentaire, au moins égal à la chaleur de solidification de l'eau, soit $+1,43 \times 3$ ou $4^{cal},3$, d'après les analogies. Il est difficile d'admettre qu'elle ait produit seulement des effets négligeables. Mais l'alizarine reste séparée sous une forme gélatineuse et amorphe, et dans un tel état qu'elle n'a pu être séparée de la liqueur par décantation, si ce n'est au bout de plusieurs jours, ce qui a rendu impossible la vérification de son état immédiat.

Quoi qu'il en soit, les chiffres précédents montrent que l'alizarine ne manifeste vis-à-vis des alcalis étendus qu'une seule fonction phénolique. L'autre fonction phénolique semble disparaître en présence de l'eau, comme il arrive pour l'une des fonctions phénoliques de la pyrocatéchine, du pyrogallol, de la résorcine, de l'acide salicylique, c'est-à-dire des phénols simples ou complexes appartenant à la série orthobenzénique. Dans cette série, l'une des deux fonctions phénoliques produit des effets assimilables à ceux qui caractérisent la formation des alcoolates alcalins, composés manifestables seulement dans des liqueurs concentrées.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ÉRYTHRITE ET LES FORMINES DES ALCOOLS POLYATOMIQUES;

Par M. A. HENNINGER.

Nous avons fait connaître, M. Tollens et moi, un mode de préparation de l'alcool allylique $C^3H^5(OH)$, fondé sur la réduction de la glycérine $C^3H^5(OH)^3$ par

l'acide oxalique (1). Dans cette réaction, il se produit comme terme intermédiaire une formine de la glycérine, que la chaleur dédouble en alcool allylique, gaz carbonique et eau :

$$C^3H^5 \begin{cases} OCHO \\ -OH \\ OH \end{cases} = CO^2 + H^2O + C^3H^5,OH.$$

Monoformine de la glycérine. — Alcool allylique.

La régularité de cette réaction m'a engagé à l'étendre à d'autres alcools plurivalents, au glycol, à l'érythrite et à la mannite. Les expériences, publiées en 1873 (2), ont amené à cette conclusion que l'acide formique fait successivement descendre les alcools plurivalents de deux rangs dans leur valeur et engendre des corps incomplets ; ainsi le glycol $C^2H^4(OH)^2$ donne de l'éthylène C^2H^4, et l'érythrite $C^4H^6(OH)^4$ fournit un glycol non saturé, l'érythrol $C^4H^6(OH)^2$. L'acide formique est jusqu'ici le seul réactif qui opère ainsi. J'ai reconnu, en outre, que la production d'une formine doit nécessairement précéder la réduction; si l'on place l'alcool plurivalent dans des conditions où il ne peut s'éthérifier, on n'observe aucune réduction (3).

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie*, t. LXVIII, p. 266.

(2) *Association française pour l'avancement des Sciences* (*Congrès de Lyon*, p. 276).

(3) La plupart des faits contenus dans ce Mémoire sont inédits ou n'ont reçu qu'une publicité incomplète. Henninger se proposait de les réunir et d'en présenter l'ensemble à la Faculté des Sciences, comme thèse pour le doctorat. Pour le rédiger, j'ai eu recours à deux Notes assez brèves publiées par Henninger, et surtout à ses cahiers de laboratoire : toutes les fois que je l'ai pu, j'ai laissé la parole à l'auteur.

En rédigeant ce Mémoire, ainsi que celui de Wurtz et Henninger relatif à l'action de l'éther chloroxycarbonique sur le cyanate de potasse, j'ai voulu rendre hommage à la mémoire de mon ami.

Édouard Grimaux.

PREMIÈRE PARTIE.

PRODUITS DE RÉDUCTION DE L'ÉRYTHRITE PAR L'ACIDE FORMIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir pendant six heures l'érythrite avec deux fois et demie son poids d'acide formique d'une densité de 1,185, acide qui donne des résultats plus nets que l'acide oxalique primitivement employé, et que l'on distille ensuite l'excès d'acide formique (l'acide qui passe a une densité de 1,145 à 15°), en élevant la température à la fin jusqu'à 190°-200°, le résidu se prend par le refroidissement en une masse radiée. Le poids de ce résidu s'élève à 675gr pour 500gr d'érythrite. Il renferme 49 à 50 pour 100 d'acide formique combiné, ce qui correspond sensiblement à la composition d'une diformine, mais, en réalité, c'est un mélange de plusieurs formines que l'on peut séparer par des cristallisations fractionnées (*voir* plus loin *Ethers de l'érythrite*).

Quand on décompose par la chaleur ce mélange des formines brutes de l'érythrite, dont la composition moyenne correspond à la diformine, on obtient divers produits de réduction.

Vers 210°-220°, on observe un dégagement abondant de gaz, en même temps qu'il distille un liquide faiblement coloré, d'une odeur forte et caractéristique ; on le condense dans un récipient fortement refroidi. A mesure que l'opération avance, la température s'élève vers 250°-255° et, à ce moment, l'appareil ne contient plus qu'un faible résidu, à peine un dixième du poids de l'érythrite employé. Il ne se forme aucune trace de matière charbonneuse.

Les gaz sont formés d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'un carbure C^4H^6, que l'on doit considérer comme le radical hydrocarboné de l'érythrite et qui paraît identique avec le crotonylène de M. Caventou.

Le liquide qui s'est condensé dans le récipient refroidi est un mélange fort complexe d'eau, d'acide formique, de monoformine d'un glycol non saturé, l'érythrol ou *crotonylène-glycol* $C^4H^6(OH)^2$, et de deux composés répondant à la formule C^4H^6O, l'un identique avec l'aldéhyde crotonique, l'autre constituant une nouvelle espèce chimique pour laquelle je propose le nom de *di-hydrofurfurane,* en raison de ses réactions.

La production de ces divers corps se représente par des équations simples.

$$\underbrace{C^4H^6(OH)^2(OCHO)^2}_{\text{Diformine de l'érythrite.}}$$

$$(1) \quad = CO^2 + H^2O + \underbrace{C^4H^6(OH)(OCHO)}_{\text{Monoformine de l'érythrol.}}.$$

$$(2) \quad = 2CO^2 + 2H^2O + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Crotonylène.}}.$$

$$(3) \quad = CO^2 + CO + 2H^2O + \underbrace{C^4H^6O}_{\text{Dihydrofurfurane et aldéhyde crotonique.}}.$$

Enfin, outre ces produits, on trouve en partie dans le liquide distillé, en partie dans le résidu, un liquide épais, qui n'est autre que le premier anhydride de l'érythrite, *l'érythrane* $C^4H^8O^3$, encore inconnu.

1^{kg} d'érythrite et $2^{kg},500$ d'acide formique d'une densité de 1,18, en deux opérations, ont fourni :

Tétrabromure de crotonylène	350^{gr}
Di-hydrofurfurane....................	167
Aldéhyde crotonique..................	26
Formine de l'érythrol................	177

Le résidu, mélangé d'érythrite non décomposée et d'érythrane, pesait 126^{gr}.

Les expériences ont été répétées un grand nombre de

fois, et ont consommé plusieurs kilogrammes d'érythrite; je crois donc n'avoir laissé échapper aucun des produits de cette réaction complexe.

Érythrol $C^4H^8O^2$.

Le produit de la distillation sèche des formines de l'érythrite, soumis à la rectification, donne d'abord de l'acide formique, puis un corps bouillant à 191°-193°, qui est constitué surtout par la monoformine du glycol non saturé $C^4H^8O^2$, le *crotonylène-glycol,* ou *érythro-glycol,* ou plus simplement *érythrol.* Pour isoler ce corps, on saponifie la formine par une solution bouillante de baryte, on précipite la baryte en excès par l'acide carbonique, on évapore et l'on reprend par l'alcool absolu. La solution alcoolique est distillée d'abord au bain-marie, puis à feu nu, et après quelques rectifications on recueille l'érythrol vers 200°. Les analyses suivantes conduisent à la formule $C^4H^8O^2 = C^4H^6(OH)^2$.

Matière	0,2246
Acide carbonique	0,4867
Eau	0,1876

	Trouvé.	Calculé. $C^4H^8O^2 = C^4H^6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.
C	54,48	54,54
H	9,28	9,09

L'érythrol est un liquide incolore, légèrement visqueux, soluble dans l'eau, bouillant à 196°,5 (pression 760^{mm}, toute la colonne dans la vapeur). Sa densité est de 1,06165 à 0°, et de 1,04653 à 20°.

L'érythrol fixe directement le brome sans dégagement d'acide bromhydrique en donnant un produit visqueux, qui, distillé dans le vide, dégage de l'acide bromhydrique; à une nouvelle distillation, la plus grande partie passe

entre 140°-160°; ce corps n'a pas été examiné. De même, il se forme un produit d'addition sous forme d'une masse visqueuse, quand on ajoute à l'érythrol une solution de chlore dans le tétrachlorure de carbone.

$$\textit{Erythrol diacétique}\ C^4H^6\begin{cases}OC^2H^3O\\ OC^2H^3O\end{cases}.$$

On obtient cet éther en chauffant le glycol pendant deux heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant avec un excès d'anhydride acétique et soumettant ensuite à la distillation. Il passe d'abord un peu d'acide acétique, puis l'anhydride en excès et finalement la diacétine, bouillant à 202°-203°.

Cette diacétine a fourni à l'analyse les chiffres suivants:

Matière	0,2918
Acide carbonique	0,5951
Eau	0,198

	Trouvé.	Calculé. $C^8H^{12}O^4 = C^4H^6\begin{cases}OC^2H^3O.\\ OC^2H^3O.\end{cases}$
C	55,62	55,81
H	7,53	6,97

La saponification par la potasse a donné la quantité d'acide acétique exigée par la formule.

Erythrols formiques.

Le produit qui fournit l'érythrol par saponification est constitué surtout par de la monoformine, renfermant une petite quantité de diformine, comme le montre l'analyse suivante. Ce corps distille entre 191°-193°.

Matière	0,2266
Acide carbonique	0,4224
Eau	0,1486

	Trouvé.	Calculé $C^4H^6\langle{}^{OCHO}_{OH.}$	Calculé $C^4H^6\langle{}^{OCHO.}_{OCHO.}$
C...............	50,83	51,72	50,00
H...............	7,28	6,80	5,55

La saponification par la baryte d'un échantillon distillant entre 192°,5-193°,5 montre également que ce corps renferme surtout la monoformine, avec une petite quantité de diformine. Deux dosages d'acide formique ont fourni 46,7 et 46,2 pour 100 d'acide formique. Or la monoformine en fournirait 39,6 et la diformine 63,8 pour 100.

Cette monoformine, chauffée à 200°-210° pendant une heure et demie avec 3 à 4 parties d'eau, donne de l'acide carbonique, une quantité assez faible d'aldéhyde crotonique bouillant à 100°-105°, et des résines jaunes, produits de condensation de l'aldéhyde crotonique. On voit que l'aldéhyde crotonique se forme aux dépens de l'érythrol, dans les mêmes conditions où le glycol éthylénique fournit de l'aldéhyde.

$$\underbrace{C^4H^8O^2}_{\text{Erythrol.}} - H^2O = \underbrace{C^4H^6O.}_{\text{Aldéhyde crotonique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} - H^2O = \underbrace{C^2H^4O.}_{\text{Aldéhyde éthylique.}}$$

On a caractérisé, en outre, l'aldéhyde crotonique en prenant sa densité de vapeur dans l'azote par le procédé Meyer, au moyen de l'aniline :

Matière........................	0,0453
Air déplacé (à 11° et 770^{mm}).....	14^{cc},8
Air réduit à 0°..................	14^{cc},45
Poids de l'air....................	0^{gr},01869

Trouvé.	Théorie pour C^4H^6O.
$D = \frac{0,0453}{0,01869} = 2,42.$	2,42.

Crotonylène ou érythrène, C^4H^6.

Le carbure d'hydrogène très volatil, C^4H^6, qui se produit dans la réduction, peut être condensé dans un mélange réfrigérant ; il forme alors un liquide incolore, très volatil, d'une odeur particulière, très intense ; c'est un corps non saturé, qui absorbe avec violence 4 atomes de brome pour donner un *tétrabromure* $C^4H^6Br^4$. On obtient ce tétrabromure en faisant passer dans le brome le gaz provenant de la distillation sèche des formines brutes de l'érythrite. On recueille des cristaux qu'on purifie par lavage avec du bisulfite de sodium, puis avec de l'eau, et finalement par cristallisation dans l'alcool bouillant. Ce corps se présente sous la forme de lamelles rhombiques, minces, transparentes, brillantes, fusibles à 115°-116°.

Matière	0,5075
Acide carbonique	0,2333
Eau	0,6885

	Trouvé.	Calculé $C^4H^6Br^4$.
C	12,54	12,84
H	1,93	1,60
Br	»	85,56
		100,00

Ce tétrabromure ressemble extérieurement au tétrabromure de crotonylène de M. Caventou et présente le même point de fusion ; il lui est probablement identique et constitue la tétrabromhydrine de l'érythrite.

Tétrachlorure de crotonylène, $C^4H^6Cl^4$.

On l'obtient en faisant passer les gaz dans du tétrachlorure de carbone renfermant du chlore en solution ; il est identique avec la tétrachlorhydrine de l'érythrite (*voir* plus loin *Éthers de l'érythrite*).

D'après son mode d'obtention au moyen de l'érythrite, le crotonylène paraît être

$$CH^2 = CH - CH = CH^2.$$

Aldéhyde crotonique, C^4H^6O.

L'aldéhyde crotonique et son isomère, le di-hydrofurfurane, C^4H^6O, ont été séparés par deux rectifications effectuées au moyen d'un petit appareil Henninger-Le Bel à 15 plateaux; il distillait entre 100° et 103°.

La densité de l'aldéhyde crotonique, ainsi obtenu, a été déterminée et comparée à celle de l'aldéhyde crotonique, obtenu au moyen de l'aldol.

	Par l'érythrite.		Par l'aldol.
Densité à 0°....	0,8795	Densité à 0°...	0,8756
» à 15°....	0,8645	» à 15°..	0,8607

Di-hydrofurfurane, C^4H^6O.

Ce corps, séparé de l'aldéhyde crotonique par distillation, comme il vient d'être dit, est purifié par digestion sur le carbonate de potasse, puis déshydraté par la potasse. Il est liquide, incolore, et bout à 67°, sous une pression de 766^{mm}.

La densité liquide a été déterminée deux fois à 0° et une fois à 15°; à 0°, l'expérience a donné 0,9663 et 0,9684, et à 15° elle a donné, dans les deux cas, 0,9503. La densité de vapeur a été prise à 150° par le procédé Meyer.

Matière..................................	0,0451
Volume de l'air expulsé à 11°,4 et 759^{mm}......	$15^{cc},7$
Air réduit à 6° et 760^{mm}....................	$14^{cc},86$
Poids de cet air..........................	$0^{gr},01922$

Trouvé.	Calculé pour C^4H^6O.
$D = \dfrac{0,0451}{0,01922} = 2,35$	2,42.

Les analyses suivantes ont fixé sa composition :

I.	Matière	0,2068
	Acide carbonique	0,5159
	Eau	0,1576
II.	Matière	0,2229
	Acide carbonique	0,5581
	Eau	0,1738

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé C^4H^6O.
Carbone	68,03	68,28	68,57
Hydrogène	8,46	8,66	8,57
Oxygène	»	»	22,86
			100,00

Le di-hydrofurfurane est très stable; chauffé à 180° pendant cinq heures avec de la potasse concentrée, il n'est pas altéré; il ne noircit pas et ne se polymérise pas ([1]). Avec l'anhydride acétique à 201°, il n'y a pas d'attaque. Le sodium en présence d'eau ne l'hydrogène pas; après deux jours de réaction, on n'observe aucune transformation.

Ce corps fixe directement le brome, pour donner un di-bromure $C^4H^6Br^2O$ (*voir* plus loin). Traité par le perchlorure de phosphore, il se transforme en furfurane ou tétraphénol. Chauffé avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore ordinaire au réfrigérant ascendant, il donne en quantité théorique un iodure de butyle C^4H^9I, bouillant à 120° et identique avec l'iodure butylique secondaire de M. de Luynes. Ce dont on s'est assuré en préparant celui-ci directement avec l'érythrite,

([1]) La formule et la stabilité de ce corps rappellent d'une manière frappante celle de l'oxyde d'allylène C^3H^4O obtenu en oxydant directement l'allylène par l'acide chromique; ainsi que le camphre, dérivé direct du camphène par une oxydation semblable. Il est probable que le composé d'Henninger représente également un oxyde de crotonylène, susceptible d'être préparé de la même façon avec le crotonylène.

M. B.

et le distillant dans le même appareil, avec le même thermomètre : on a trouvé pour point d'ébullition 119°,4, à 760^{mm} (toute la colonne mercurielle dans la vapeur).

L'iodure butylique obtenu au moyen du di-hydrofurfurane a donné à l'analyse :

Matière	0,5630
Acide carbonique	0,5327
Eau	0,2627

	Trouvé.	Calculé C^4H^9I.
Carbone	25,80	26,08
Hydrogène	5,18	4,90
Iode	»	69,02
		100,00

Bromure de di-hydrofurfurane, $C^4H^6OBr^2$.

Le di-hydrofurfurane a été dissous dans le tétrachlorure de carbone, et ce liquide, refroidi dans un mélange réfrigérant, a été additionné d'une solution titrée de brome dans le tétrachlorure de carbone. La coloration persiste quand, pour 2^{gr},33 de di-hydrofurfurane, on a ajouté 5^{gr},497 de brome. L'absorption de 2 atomes de brome exigerait 5^{gr},357. Le bromure obtenu est distillé dans le vide et bout à 95°, sous une pression de 20^{mm}.

Il se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond à 12°.

Il a donné à l'analyse :

I.	Matière	0,2226
	Bromure d'argent	0,365
II.	Matière	0,312
	Bromure d'argent	0,5097

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé $C^4H^6OBr^2$.
Brome	69,50	69,77	69,56

Furfurane C^4H^4O.

Ce corps se forme dans l'action du perchlorure de phosphore sur le di-hydrofurfurane C^4H^6O.

Il se produit du trichlorure sans oxychlorure, de l'acide chlorhydrique et le corps C^4H^4O.

$$C^4H^6O + PhCl^5 = 2HCl + PhCl^3 + C^4H^4O.$$

Parmi les nombreuses opérations qui ont été faites, on rapportera la suivante qui indique le mode opératoire.

On a employé 138^{gr} de di-hydrofurfurane C^4H^6O, et 70^{gr} (un léger excès) de perchlorure de phosphore (purifié à 110° dans un courant d'acide carbonique). Le perchlorure est introduit dans une cornue tubulée de 2^{lit} portant un petit entonnoir à robinet, et en communication avec un tube ascendant long de $0^m,50$, auquel succède un serpentin, refroidi par un mélange de glace et de sel. Le produit est condensé dans un flacon à deux tubulures, et les gaz sont conduits dans un flacon vide de $1^{lit},5$, et de là dans un flacon laveur contenant de la lessive de potasse étendue de 1^{vol} d'eau, et enfin dans deux petits tubes refroidis, où se condense une partie du produit entraîné par l'acide chlorhydrique. On fait tomber goutte à goutte l'hydrofurfurane sur le perchlorure de phosphore (la cornue étant refroidie de temps en temps par l'eau glacée); il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. A mesure que la réaction s'achève, le liquide se colore en vert, puis en vert noirâtre, et quand tout l'hydrofurfurane a été introduit, on reverse dans la cornue le produit distillé pour achever la transformation de l'hydrofurfurane en furfurane. A ce moment on supprime le serpentin, on le remplace par un ballon de 3^{lit} dans lequel on verse la potasse du flacon laveur et une nouvelle quantité de potasse, et l'on y adapte un réfrigérant se rendant dans un flacon fortement refroidi. On chauffe

la cornue jusqu'à ce que le point d'ébullition des vapeurs y soit à 78°; puis on chauffe le ballon où se trouve la solution alcaline, pour en expulser le furfurane qui s'y est condensé. Celui-ci se trouve avec une certaine quantité d'eau dans le dernier flacon. On le sépare par décantation, on le sèche sur du carbonate de potasse, et une seule rectification le fournit à l'état de pureté. L'eau qu'il surnageait en renferme encore une certaine quantité; on l'en isole par des distillations et des traitements au carbonate de potasse. 137gr d'hydrofurfurane ont donné, par ce traitement, 100gr de furfurane pur.

Le furfurane C^4H^6O est identique avec le tétraphénol de Limpricht; il bout de 31°,4 à 31°,6 sous une pression de 756mm.

Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière	0,3218
Acide carbonique	0,2266
Eau	0,1729

	Trouvé.	Calculé C^4H^4O.
Carbone	70,05	70,59
Hydrogène	5,97	5,88
Oxygène	»	23,53
		100,00

La densité de vapeur a été prise à 100° dans l'appareil Meyer.

Matière	0,0459
Volume de l'air à 7° et 757mm,7	15cc,35
Volume réduit à 0°	14cc,78
Poids de l'air	0,0191

d'où

Densité	2,40

La théorie pour C^4H^4O est de 2,35.

La densité liquide est de 0,9644 à 0°, et de 0,9444 à 15°.

L'acide chlorhydrique concentré l'altère; le liquide louchit, puis jaunit et finalement se transforme en un corps noir.

Le furfurane n'est pas attaqué par la potasse; l'aniline à 275° est sans action sur lui, il ne se combine pas à l'hydroxylamine. Avec le perchlorure de phosphore, il se forme une matière noire, et il se dégage de l'acide chlorhydrique et du trichlorure de phosphore, sans trace d'oxychlorure.

Avec le brome, le furfurane donne deux produits de substitution, le furfurane monobromé, C^4H^3O, Br, et le furfurane dibromé $C^4H^2OBr^2$.

Dérivés bromés du furfurane. — On les prépare en dissolvant le furfurane dans le tétrachlorure de carbone, refroidissant la liqueur à — 5° et ajoutant peu à peu une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone; le brome est absorbé avec dégagement d'acide bromhydrique. On observe que toutes les parties de l'appareil, comme les bouchons, qui peuvent renfermer un peu d'humidité, prennent une coloration noir verdâtre, due à un produit de condensation formé par le furfurane sous l'influence de l'acide bromhydrique. Après avoir chassé le tétrachlorure de carbone par distillation, on distille le résidu dans le vide.

Le furfurane dibromé bout à 64°-66° sous une pression de 30mm, par le refroidissement il se prend en cristaux formés de lames incolores et fondant à 5°.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes :

I.	Matière	0,5212
	Eau	0,0493
	L'acide carbonique a été perdu.	
II.	Matière	0,1926
	Acide carbonique	0,4581
	Eau	0,0563
III.	Matière	0,3442
	Bromure d'argent	0,5713

	Trouvé I.	II.	III.	Calculé $C^4H^2OBr^2$.
Carbone...	»	21,08	»	21,24
Hydrogène.	1,04	1,05	»	0,88
Brome.....	»	»	70,63	70,80
Oxygène...	»	»	»	7,08
				100,00

Ce corps se polymérise spontanément et donne une masse insoluble, verdâtre ([1]).

Le furfurane paraît devoir être représenté par la formule

$$\begin{array}{c} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ CH - CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

; ce serait le correspondant du thiophène.

DEUXIÈME PARTIE.

ANHYDRIDES ET ÉTHERS DE L'ERYTHRITE.

ANHYDRIDES DE L'ÉRYTHRITE.

On a obtenu le premier anhydride ou érythrane $C^4H^8O^3$ et un deuxième anhydride $C^4H^6O^2$.

Érythrane : $C^4H^8O^3$.

Ce corps se rencontre en partie dans les produits supérieurs qui restent après la distillation de la formine de l'érythrol et qui passent entre 200°-270°, à la pression ordinaire, en partie dans le résidu d'érythrite non décomposée qui reste dans la cornue. On isole ces produits

([1]) Dans une note de M. Henninger, il y a l'indication d'un dérivé monobromé C^4H^3OBr, liquide, bouillant à 100°; mais on n'a trouvé aucun détail, aucune analyse de ce corps dans les cahiers d'expériences.

par distillation fractionnée dans le vide et l'on traite le produit distillé par l'eau de baryte bouillante saturée, dont on emploie un excès. On précipite la baryte par l'acide carbonique, on filtre, on concentre par distillation dans le vide, on précipite par l'alcool absolu, pour séparer le formiate de baryum. On chasse ensuite l'alcool au bain-marie et l'on soumet le résidu à une distillation fractionnée dans le vide. Après trois ou quatre fractionnements, sous une pression de 24^{mm} à 25^{mm}, on recueille de l'érythrol entre 100° et 110°, puis des liquides qui distillent entre 150°-154°, 154°-156° et 156°-158°. Malgré de nombreuses distillations fractionnées, la portion qui passe de 150° à 158° n'a pu être amenée à un point d'ébullition constant. Les analyses ont montré que ce produit est, en plus grande partie, formé d'érythrane $C^4H^8O^3$; mais elles ont donné un peu trop de carbone. Néanmoins, ce corps présente les caractères de l'érythrane : car, chauffé à 100°-110° pendant douze heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, il a donné un corps identique avec la dichlorhydrine de l'érythrite $C^4H^8Cl^2O^2$.

$$C^4H^8O^3 + 2HCl = C^4H^6 \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right. + H^2O.$$

Pour démontrer que ce produit est bien de l'érythrane, on a préparé celle-ci en chauffant au réfrigérant ascendant, pendant douze heures, un mélange de

Érythrite	50^{gr}
Eau	50
Acide sulfurique concentré	50

Le mélange bout à 122°, le thermomètre dans le liquide.

Après douze heures de chauffe, on étend de 2^{vol} d'eau, on porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant une heure, puis on sature par le carbonate de baryte; on filtre, on lave le précipité; on distille d'abord à la pression ordinaire, dans un appareil à 15 boules, puis dans le vide.

L'érythrane distille à 154°-155° sous une pression de 18mm ; une portion d'érythrite échappe à la déshydratation et cristallise dans le résidu. L'érythrane a donné les chiffres suivants à l'analyse :

Matière	0,2954
Acide carbonique	0,4959
Eau	0,2138

	Trouvé.	Calculé $C^4H^8O^3$.
Carbone	45,78	46,15
Hydrogène	8,04	7,70
Oxygène	»	46,15
		100,00

Il se forme aussi une petite quantité d'érythrane, quand on prépare la dichlorhydrine par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'érythrite.

L'érythrane chauffée avec de l'eau ne la fixe point et ne régénère pas l'érythrite; mais, chauffée pendant douze heures à 100°-112° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme intégralement en dichlorhydrine de l'érythrite parfaitement blanche.

Deuxième anhydride : $C^4H^6O^2$.

Il se produit, dans la préparation, de la diéthyl-érythrite; les dernières portions du produit distillé laissent déposer des cristaux qui, purifiés par compression et cristallisation dans l'alcool et l'éther, se présentent en belles lamelles orthorhombiques, fusibles à 175°.

Le même anhydride se forme par l'action à froid de la *soude pure,* sur la dichlorhydrine pulvérisée.

Il a donné à l'analyse :

Matière	0,1233
Acide carbonique	0,2555
Eau	0,0793

	Trouvé.	Calculé $C^4H^6O^3$.
Carbone.............	56,51	55,81
Hydrogène...........	7,14	6,98
Oxygène.............	»	37,21

ÉTHERS DE L'ÉRYTHRITE, FORMINES.

Lorsqu'on a chauffé jusqu'à 200° le mélange d'érythrite et d'acide formique, le résidu de la cornue fournit par saponification 50 pour 100 environ d'acide formique, ce qui correspondrait à une diformine de l'érythrite. Mais il est facile de constater que c'est un mélange des diverses formines de l'érythrite, dont on peut isoler la tétraformine à l'état de pureté.

En reprenant ces formines brutes par l'éther anhydre bouillant, on obtient par refroidissement des fines aiguilles, groupées en faisceaux autour du centre, fondant peu nettement à 76-77°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau tiède et facilement saponifiées par l'eau bouillante, en régénérant de l'érythrite.

Ce n'est pas un corps pur, car il donne à la saponification 61,9 pour 100 d'acide formique. Or

	CH^2O^2 pour 100.
La monoformine exige..............	30,7
La diformine.......................	51,7
La triformine......................	66,6
La tétraformine....................	78,6

Aussi, par de nouvelles cristallisations, sépare-t-on ce corps en deux portions : l'une peu soluble à froid dans l'éther anhydre, laquelle est encore un mélange; car elle donne 38,3 pour 100 d'acide formique et fond à 90° et 118°. L'autre portion, très soluble dans l'éther, constitue la tétraformine $C^4H^8(OCHO)^4$, fusible à 150°, décrite plus loin.

Si, au lieu de purifier la formine brute par l'éther, on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant, on obtient par refroidissement de très fines aiguilles qu'on purifie, en les faisant cristalliser dans l'éther anhydre. Elles fondent entre 80°-86°, et elles fournissent à la saponification 67,3 pour 100 d'acide formique. Est-ce de la triformine ou un mélange de diformine et de tétraformine?

Tétraformine $C^4H^8(OCHO)^4$.

Nous avons vu plus haut qu'on peut extraire la tétraformine des formines brutes par l'action de l'éther anhydre où elle est très soluble. Purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par le refroidissement, elle est en longues aiguilles extrêmement fines, longues de $0^m,01$ et plus, se réduisant par la dessiccation en une masse légère d'aspect nacré. Elle fond à 150°.

On obtient très facilement cette tétraformine en chauffant 1 partie de formine brute avec 20 fois son poids d'acide formique d'une densité de 1,18, puis distillant l'excès d'acide formique et chauffant de nouveau avec 10 parties d'acide formique cristallisable.

On obtient le même résultat en partant directement de l'érythrite et en la chauffant d'abord avec l'acide formique de 1,18, puis avec de l'acide cristallisable.

La tétraformine saponifiée par la baryte a donné 78,8 pour 100 d'acide formique; la théorie exige 78,6 pour 100.

CHLORHYDRINES.

Monochlorhydrine, $C^4H^8 \left\{ \begin{matrix} (OH)^3 \\ Cl \end{matrix} \right.$.

Elle est en aiguilles plates, accolées et entre-croisées, fusibles à 65°-66°; elle est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther anhydre.

Dichlorhydrine, $C^4H^8 \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right.$.

On chauffe 200^{gr} d'érythrite avec $2^{kg},400$ d'acide chlorhydrique saturé à 0°, dans quatre grands matras pendant cent dix heures; on distille dans le vide. Le liquide, distillé dans le vide, passe entre 150° et 170°, sous une pression de 25^{mm} à 30^{mm}; il se dépose de la dichlorhydrine, mais le tout ne se prend pas en masse; il reste une portion liquide constituée par de l'érythrane et qui, chauffée de nouveau à 100° avec 6 parties d'acide chlorhydrique concentré, donne une nouvelle portion de dichlorhydrine.

On isole la dichlorhydrine de ces diverses opérations et on la purifie en refroidissant le produit brut, séparant les cristaux à la trompe et les lavant à deux ou trois reprises avec de petites quantités d'acide dichlorhydrique, et principalement en les faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

La dichlorhydrine est assez peu soluble dans l'éther bouillant, d'où elle se sépare en petits cristaux très nets. Dans l'eau, elle donne des cristaux brillants, nets, volumineux, magnifiques, ou des arborescences formant des faisceaux, ou des agglomérations pyriformes. Elle est très soluble dans l'alcool.

Elle fond à 126°,5 (et non à 145°, comme l'indique M. de Luynes); elle bout à 152°, sous une pression de 30^{mm}.

Elle a donné, à l'analyse :

Matière	0,2854
Chlorure d'argent	0,5144

	Trouvé.	Calculé $C^4H^8Cl^2O^2$.
Chlore	44,55	44,65

Tétrachlorhydrine (*tétrachlorure de crotonylène*), $C^4H^6Cl^4$.

Ce corps se produit quand on dirige les vapeurs de crotonylène dans du tétrachlorure de carbone saturé de chlore; ou bien en chauffant au bain-marie 10^{gr} d'érythrite avec 80^{gr} de pentachlorure de phosphore en suspension dans 50^{gr} de tétrachlorure de carbone; à froid, la réaction est extrêmement lente; au bain-marie, à 100°, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la masse se liquéfie. Au bout de quinze heures, on a distillé dans le vide, d'abord au bain-marie, pour expulser de l'oxychlorure de phosphore, puis au bain d'huile jusqu'à 150°; il ne passe que très peu de liquide, en même temps qu'il se sublime un peu de pentachlorure de phosphore. Le résidu de cette distillation est de nouveau chauffé avec du pentachlorure de phosphore à 150° (1) en vase clos. Après décomposition de l'oxychlorure de phosphore et du pentachlorure en excès par l'eau, on distille dans le vide, et l'on recueille ce qui passe entre 130°-140°, sous une pression de 50^{mm}. La partie distillée fournit en se refroidissant un sixième de cristaux, qui sont purifiés par cristallisation dans le tétrachlorure de carbone. Ce corps est identique avec le tétrachlorure de crotonylène. L'identité des deux chlorures a été démontrée par le point de fusion et la détermination de la forme cristalline.

La tétrachlorhydrine de l'érythrite ou tétrachlorure de crotonylène est en longs prismes, à quatre pans, d'une odeur forte, fusibles à 72°,5-73°.

Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

---

(1) Si l'on chauffe à 200°, il se forme du trichlorure de phosphore, le pentachlorure donnant alors des produits de substitution.

I. Matière	0,2085
Chlorure d'argent	0,6124
II. Matière	0,2023
Chlorure d'argent	0,594

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	$C^4H^6Cl^4$.
Chlore	72,63	72,61	72,45

DIÉTHYLÉRYTHRITE.

Diéthylérythrite, $C^8H^{18}O^4 = C^4H^8 \left\{ \begin{matrix} (OC^2H^5)^2 \\ (HO^2) \end{matrix} \right.$:

Elle se prépare par l'action de l'éthylate de sodium sur la dichlorhydrine à la température du bain-marie. Après avoir chassé l'alcool en excès, on distille dans le vide; le composé passe vers 150°-160°, sous une pression de 35^{mm}. Les portions qui passent plus haut renferment le deuxième anhydride de l'érythrite $C^4H^6O^2$.

La diéthylérythrite fond à 13°,5; elle bout à 144°, sous une pression de 22^{mm}, et à 152° sous une pression de 35^{mm}.

Elle a donné à l'analyse :

Matière	0,2317
Acide carbonique	0,4579
Eau	0,2076

	Trouvé.	Calculé $C^8H^{18}O^4$.
Carbone	53,89	53,94
Hydrogène	9,95	10,11
Oxygène	»	35,95
		100,00

ACTION DU CHLORURE DE SOUFRE SUR L'ÉRYTHRITE.

10^{gr} d'érythrite ont été chauffés au réfrigérant ascendant avec 25^{gr} de protochlorure de soufre : la masse est dis-

tillée dans le vide, elle passe à 160°, sous une pression de 100mm. Le produit de la distillation se prend en une masse butyreuse qui est purifiée par cristallisation dans l'éther bouillant. Il se forme des aiguilles solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Après une recristallisation dans l'eau, qui sépare un peu de soufre, on obtient de longues aiguilles minces, incolores, fusibles à 111°,5. Ce corps se volatilise abondamment à 100°.

Il ne renferme pas de chlore. Le soufre seul a été dosé : 0,2138 de matière ont donné 0,3228 de sulfate de baryte, soit 20,76 pour 100 de soufre. La formule $C^4H^8SO^4$ exige 21,05 de soufre.

APPENDICE.

FORMINES ÉTHYLÉNIQUES.

Quand on chauffe à l'ébullition, pendant quelques heures, un mélange de glycol avec 4 fois son poids d'acide formique ($D = 1,16$), on obtient après plusieurs distillations un liquide qui passe à 175°,5 non corrigé.

C'est un mélange de monoformine, $C^2H^4\left\langle\begin{matrix}OCHO\\OH\end{matrix}\right.$ et de diformine $C^2H^4(OCHO)^2$, comme le montrent les analyses et le dosage d'acide formique obtenu par saponification.

Matière	0,2751
Acide carbonique	0,401
Eau	0,145

	Trouvé.	Calculé. $C^2H^4\left\langle\begin{matrix}OCHO.\\OH\end{matrix}\right.$	Calculé. $C^2H^4(OCHO)^2$.
Carbone	39,74	40,00	40,68
Hydrogène	5,82	6,66	5,09
Oxygène	»	53,34	54,23
		100,00	100,00

Deux dosages d'acide formique ont donné, l'un 68 pour 100, l'autre 67,8 pour 100. La monoformine exige 51,11, et la diformine 77,9.

Chauffé en vase clos, à 220°-280°, ce mélange donne une grande quantité de gaz, formés de

Acide carbonique	29,7
Oxyde de carbone	28,2
Éthylène	34,8

Le résidu renferme de l'acide formique et du glycol libre.

Les équations suivantes représentent ce dédoublement :

$$\underbrace{C^2H^4\begin{matrix}\diagup OCHO \\ \diagdown OH\end{matrix}}_{\text{Monoformine.}} = C^2H^4 + H^2O + CO^2.$$

$$\underbrace{C^2H^4\begin{matrix}\diagup OCHO \\ \diagdown OH\end{matrix}}_{\text{Diformine.}} + H^2O = C^2H^4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + CH^2O^2 + CO.$$

FORMINES DE LA GLYCÉRINE.

La facilité avec laquelle l'acide formique éthérifie complètement l'érythrite m'a conduit à étudier l'action de cet acide sur la glycérine. 30 parties de glycérine sèche et 300^gr d'acide formique ($D = 1,18$) ont été chauffés au réfrigérant ascendant pendant douze heures, puis on distille très lentement jusqu'à ce que le contenu de la cornue marque 160°. A ce moment, on a rajouté 50^gr d'acide formique cristallisable, et l'on a distillé, après une ébullition prolongée, d'abord sous la pression ordinaire, puis dans le vide.

Entre 180° et 192°, une grande partie a distillé, puis a apparu une fine mousse résultant d'un dégagement d'acide carbonique et signe d'une décomposition. On a

recueilli en deux fractions entre 183°-190° et 190°-192°. La première fraction a fourni à la saponification 63,40 pour 100 d'acide formique et paraît presque entièrement constituée par de la diformine. La seconde a donné 56,58 pour 100, et renfermait par conséquent de la monoformine. En effet

	CH^2O^2 pour 100.
La monoformine exige..............	35,50
La diformine........................	62,16
La triformine........................	78,40

En chauffant de nouveau avec de l'acide formique cristallisable, en deux portions, et distillant dans le vide, on obtient un produit riche en triformine, car il donne 70,4 pour 100 d'acide formique à la saponification (¹).

RECHERCHES SUR LE PHÉNOMÈNE DE LA SURFUSION CRISTALLINE DU SOUFRE ET SUR LA VITESSE DE TRANSFORMATION DU SOUFRE PRISMATIQUE EN OCTAÉDRIQUE;

Par M. Désiré GERNEZ.

J'ai montré antérieurement (²) que le soufre octaédrique *peut* être produit et conservé sans changement de forme cristalline à toutes les températures jusqu'à son

(¹) Dans les notes de M. Henninger, on a trouvé, en outre, quelques expériences sur les formines des deux propylglycols et les produits de leur réduction; mais les résultats ne sont pas assez décisifs pour être publiés. M. Samson, qui avait aidé M. Henninger dans cette partie de son travail, se propose de reprendre et de terminer ce qui a trait aux formines des propylglycols.

(²) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 810 et 915, et 6ᵉ série, t. III, p. 266 de ce Recueil.

point de fusion, mais qu'au delà d'une température voisine de 97°,6 et variable avec les opérations antérieures qu'il a subies, il éprouve *nécessairement,* lorsqu'il est en contact avec une parcelle de soufre prismatique (monosymétrique), une transformation en éléments prismatiques. J'ai proposé de désigner sous le nom de *surchauffe cristalline* l'état d'équilibre instable où se trouve le soufre octaédrique entre la température de 97° et son point de fusion. J'ai mesuré la marche de la transformation des cristaux d'une forme en l'autre dans des conditions très diverses et trouvé que cette étude peut mettre en évidence les modifications isomériques que le soufre a éprouvées.

Il est un phénomène inverse du précédent et depuis longtemps connu : c'est le changement du soufre prismatique en octaédrique, qui présente pour des températures décroissantes une particularité analogue à celle qui se manifeste avec l'autre pour des températures croissantes. Les cristaux prismatiques refroidis après leur production sont, en effet, susceptibles de se transformer en octaèdres, mais cette transformation ne se produit pas forcément dès qu'ils sont à la température où elle est possible : M. Mallard (1) a récemment proposé de nommer *surfusion cristalline* l'état d'équilibre instable du soufre prismatique aux températures où il peut éprouver, mais où il n'a pas encore subi cette modification. Cet état présente des singularités qui me paraissent n'avoir jamais été signalées, et c'est ce qui m'engage à faire connaître les résultats des recherches systématiques que j'ai pu effectuer sur ce phénomène, en mettant à profit la propriété qu'ont les cristaux octaédriques de provoquer, *à coup sûr*, la transformation des prismes en octaèdres dans les limites de température où la forme octaédrique est la seule qui soit stable.

Il est un fait sur lequel je dois insister tout d'abord,

---

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 217.

par la raison qu'il n'a pas été signalé avant mes recherches : jusqu'ici on n'a envisagé la dévitrification des prismes que dans le cas où ils avaient été produits aux températures voisines du point de fusion, où cette figure d'équilibre du soufre est stable. Or, il est possible de faire naître des prismes à des températures *très* notablement inférieures à celle au-dessus de laquelle la forme de prisme oblique monosymétrique est stable : il suffit pour cela de semer un cristal prismatique dans le soufre surfondu à ces basses températures. Des prismes se développent immédiatement dans toute la masse liquide, l'influence du germe cristallin déterminant la production d'une forme d'équilibre qui, cependant, n'est pas stable à la température de l'expérience. Nous pourrons donc étudier la transformation de prismes qui auront été produits à des températures inférieures et supérieures à celle où les prismes peuvent être changés en éléments octaédriques.

Ces recherches ont, du reste, été singulièrement facilitées par les résultats de mes études antérieures sur la vitesse de cristallisation du soufre et sur la transformation des octaèdres en prismes. J'avais reconnu, en effet, que tous les échantillons de la même forme de soufre soit octaédrique, soit prismatique, sont loin d'avoir des propriétés identiques ; que, même après plusieurs cristallisations sous la même forme, il est facile de montrer que la matière dont ils sont formés conserve encore la trace très accusée des modifications antérieures qu'elle a subies.

Les résultats des expériences seraient donc inextricables, si l'on n'avait le soin rigoureux d'opérer dans des conditions parfaitement déterminées et sur des matières d'origine connue : tel échantillon de même forme qu'un autre, soumis à des influences extérieures identiques, pouvant présenter des particularités différentes en raison des opérations auxquelles il aurait été soumis longtemps auparavant. J'ai évité tous les inconvénients de cette nature en

faisant usage d'une matière première toujonrs la même, et présentant, au point de vue de ces recherches, les mêmes propriétés que le soufre natif : c'est le soufre purifié par plusieurs cristallisations dans le sulfure de carbone et dont j'ai chassé les traces de dissolvant qu'il retient énergiquement, en le chauffant pendant vingt-quatre heures, après pulvérisation, à une température d'environ 90°, maintenue sensiblement constante et inférieure à celle où les octaèdres pourraient se transformer en prismes.

Le dispositif expérimental a été, du reste, le même que celui dont je me suis servi dans mes recherches antérieures. Quant à la manière de réaliser les expériences, je vais l'indiquer sommairement : on fait passer le soufre pulvérisé dans des tubes de 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre, en quantité telle qu'il occupe une longueur de $0^m,12$ à $0^m,15$; après l'avoir tassé par quelques secousses, on y introduit un long tube de verre filé très étroit, dont l'extrémité arrive dans le voisinage du soufre et qui amène de l'air sec, puis on chauffe le tube : on brûle ainsi les parcelles restées, au-dessus de la masse principale, adhérentes aux parois internes du tube et qui pourraient plus tard provoquer, par leur chute, la solidification accidentelle du soufre surfondu. Le tube étant prêt à servir, on le plonge dans un bain de fusion à température convenable, et, par quelques secousses, on rend continue la colonne liquide; après l'y avoir laissé un temps déterminé, on le retire pour l'immerger dans un bain de surfusion à température maintenue constante par un régulateur à gaz et par l'agitation continue du liquide. A un moment donné, on provoque la solidification des prismes par le contact du liquide surfondu avec un cristal prismatique porté à l'extrémité d'un long fil de platine : le soufre étant solidifié à une température connue, on le place rapidement dans un autre bain à température constante, où l'on veut étudier la marche de la transformation. On fait alors tomber

à la surface du soufre prismatique un tout petit cristal octaédrique, que l'on écrase avec un fil de platine dont l'extrémité a été fondue et forme une sorte de pilon. Si la température ambiante est convenable, la dévitrification commence, continue graduellement dans toute la masse, et l'on peut en suivre les progrès par l'opacité qu'elle détermine dans la colonne solide jusque-là translucide. Dans ces conditions la transformation, étant amorcée sur toute la surface libre du soufre solide, se propage également sur chaque génératrice du cylindre, et la partie dévitrifiée est à chaque instant limitée par une ligne très nette. Si, au contraire, on détermine la transformation par le contact d'un octaèdre en un seul point de la surface, on peut reconnaître, surtout lorsque la température ambiante est assez élevée, que la masse dévitrifiée affecte nettement la forme d'un pointement octaédrique opaque qui grossit en restant semblable à lui-même dans une masse translucide également solide, comme le ferait un octaèdre ordinaire dans le liquide surfondu.

Lorsque l'on provoque la dévitrification à une température qui n'est pas trop inférieure à celle qui limite les deux phénomènes inverses, par exemple au-dessus de 81°, on constate un fait curieux qui serait de nature à dérouter l'observateur. La dévitrification se manifeste, au moment où on la détermine, à l'opacité que présente la partie transformée dans la masse encore translucide, et l'on peut en suivre facilement les progrès. Vient-on alors à retirer le tube du bain et à l'abandonner à une température plus basse, la dévitrification continue et s'étend dans toute la masse. Or, si l'on compare la région primitivement dévitrifiée à celle qui l'a été en dernier lieu, on lui trouve un aspect tout différent. Elle est presque aussi translucide que si elle n'avait pas subi la transformation dont on a cependant été témoin. Voici comment on peut expliquer ces apparences : en réalité, le soufre primitivement pris-

matique est devenu octaédrique dans toute la masse, mais, tandis que les éléments octaédriques dévitrifiés à température plus basse sont restés en quelque sorte distincts, ceux que l'on a produits à température élevée ont éprouvé, dans ces conditions différentes et par l'effet du dégagement de chaleur qui a accompagné la transformation, une sorte d'agglutination qui a rendu la masse plus continue et par suite translucide.

1° *Température limite supérieure de la transformation.* — Il est clair que la température la plus élevée à laquelle on puisse observer la transformation des prismes en octaèdres peut tout au plus atteindre celle où les octaèdres commencent à se changer en prismes; or, cette température est peu inférieure à 97°,6 d'après mes expériences antérieures. On constate aisément qu'à cette température les prismes sont stables et les octaèdres se dévitrifient. Aux températures inférieures à 97°,6, mais peu différentes, les deux formes cristallines étant en contact, la transformation de l'une ou l'autre est extrêmement lente; mais, pour un abaissement de température de quelques degrés, à 94°,6 et même à 95°,1, les prismes se changent en octaèdres avec une vitesse assez appréciable pour qu'on puisse la mesurer. Le soufre fondu à 129°,5, solidifié en prismes à 88°,9, met, pour se dévitrifier sur une longueur de 10^{mm}, neuf heures et demie à 94°,6, et vingt-huit heures à 95°,1.

2° *Marche régulière de la transformation.* — Une fois la transformation amorcée, elle continue régulièrement dans toute la masse solide, et l'on peut en suivre les progrès à l'opacité qu'elle présente, et qui s'observe d'autant plus nettement que la section du tube est plus étroite ; du reste, la surface de contact du soufre avec la paroi interne du verre devient alors plus blanche et la ligne de démarcation est des plus nettes. Lorsque la masse du soufre est bien homogène, condition que l'on réalise en évitant, pendant la fusion, les solutions de continuité et en entre-

tenant les bains de fusion et de surfusion à une température uniforme, on constate que la marche de la dévitrification est bien régulière : elle avance de longueurs égales en des temps égaux. La durée pour l'unité de longueur, $0^m,01$, par exemple, est donc constante; il en est par suite de même de la longueur dont progresse le phénomène pendant l'unité de temps : cette longueur peut être appelée *vitesse* de dévitrification du soufre prismatique, et, pour apprécier l'influence des diverses circonstances extérieures, on peut mesurer soit cette quantité, soit le temps écoulé pendant que la longueur de la partie dévitrifiée augmente de $0^m,01$.

3° *Influence de la température ambiante sur la vitesse de transformation.* — Puisque la transformation n'est possible qu'au-dessous d'une température limite, que de plus on admet communément que la forme octaédrique est la plus stable aux basses températures, il était naturel de supposer qu'elle serait d'autant plus rapide que le soufre serait exposé à de plus basses températures: en réalité, les choses se passent un peu autrement. Conformément aux prévisions, la transformation est très lente dans le voisinage de la température limite; mais, ce que l'on ne pouvait prévoir, elle est aussi très lente aux températures les plus basses où on l'ait observée. Dans l'intervalle, si l'on part de la température limite, on constate que la vitesse de la dévitrification va en augmentant très rapidement à mesure que la température s'abaisse, atteint peu à peu un maximum, puis diminue régulièrement pour prendre des valeurs extrêmement faibles aux températures inférieures à 0°. On aura une idée de ces variations, en comparant les résultats d'observations effectuées sur des tubes dans lesquels le soufre fondu à 129°,5, et maintenu dans le bain de fusion pendant cinq minutes, a été introduit dans un autre bain à 88°,9 où il a été en surfusion pendant cinq minutes, puis solidifié

en prismes, transporté aussitôt après dans des bains à températures constantes et enfin touché par un octaèdre amené à sa surface.

Le Tableau suivant comprend les durées de la transformation d'une colonne cylindrique de soufre prismatique de 10^{mm} de longueur à diverses températures :

Températures.	Durées de la transformation.
-23°	500^{m}
-10	347
0	130
+12,9	88.13
14,6	78.57
29,8	23.20
30,5	21. 0
32,4	19.11
37,8	16.29
40,0	15.32
42,7	13.20
44,0	12. 5
44,7	11.37
47,1	11.34
51,0	11.25
54,7	11.54
55,1	12.30
59,1	14.43
62,7	15. 0
71,4	18.11
87,6	47. 3
88,0	50 46
89,0	63.10
91,0	137. 0
94,0	243.45
94,6	570. 0
95,1	1680. 0

L'inspection de ces nombres ou de la courbe construite en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les durées de la dévitrification correspondantes montre que la transformation, qui est très lente lorsqu'on la provoque aux températures voisines de celle où le phénomène cesse d'être possible, devient très rapide lorsque la température ambiante s'abaisse; la durée de cette transformation passe par un minimum et conserve alors sensiblement la même valeur entre 55° et 44°, elle augmente de nouveau très rapidement à mesure que la température ambiante est plus basse, et à — 23° elle est presque aussi lente qu'à 94°,6, température très voisine de la limite du phénomène. Il faut donc admettre d'après cela, ce que l'on ne pouvait soupçonner avant ces déterminations, que les températures les plus favorables à la transformation des prismes en octaèdres, dans les conditions des expériences précédentes, sont comprises entre 44° et 55°.

4° *Influence de la température à laquelle les prismes ont été produits.* — La durée de la transformation dépend aussi, toutes les autres circonstances étant d'ailleurs identiques, de la température à laquelle on a produit les prismes. Pour déterminer le sens et la grandeur de cette influence, j'ai chauffé dans le même bain de fusion et simultanément une série de tubes aussi identiques que pos

(¹) Relativement à la détermination des nombres qui figurent dans ce Tableau, je dois faire une remarque importante sur la production de la dévitrification. Le contact d'une parcelle octaédrique provoque immédiatement et à coup sûr la transformation des prismes à partir du point touché, mais il peut arriver, surtout si le soufre sur lequel on opère passe rapidement d'une température à une autre qui lui soit très inférieure, que la dévitrification se produise en un ou plusieurs points de la masse, sans doute par un effet mécanique provoqué par la variation brusque de température; il faut donc s'assurer qu'il n'y a pas dévitrification accidentelle, et, pour cela, suivre attentivement les progrès de la transformation à partir du point où on l'a provoquée : si l'on perdait de vue le tube pendant un certain temps et qu'il se produisît de nouveaux centres de dévitrification, on s'exposerait à de graves erreurs.

sible; je les ai ensuite retirés de ce bain et j'ai plongé aussitôt les uns dans un bain de surfusion à une température aussi basse que possible, les autres dans un autre bain à température plus élevée.

Après les avoir laissés le même temps à ces températures différentes, j'y semais des prismes qui déterminaient la solidification totale de chaque masse liquide. Aussitôt après cette opération, je retirais tous les tubes et je les introduisais simultanément dans un même bain à température constante et je touchais alors la surface libre du soufre prismatique avec un cristal octaédrique. La transformation se produisait aussitôt et j'en suivais la marche progressive dans chacun des tubes.

Les durées de la transformation pour une même longueur de la colonne solide ont toujours été trouvées différentes pour les tubes qui contenaient des prismes produits à des températures différentes, comme on en pourra juger à l'examen des durées de transformation mesurées aux températures les plus variées.

Tubes chauffés d'abord à 129°,5 pendant cinq minutes et ayant séjourné le même temps dans le bain de surfusion.

Températures des bains de surfusion.		Durées de la dévitrification pour 10mm.	Températures ambiantes.
°	m	m s	°
84	(5).......	17.51	43,1
99,8	»	44. 7	»
85	(5).......	14.38	51
98,6	»	28.34	»
80	(10).......	14.55	52,3
100	»	31.40	»
77	(5).......	25. 0	77,0
99,6	»	50. 0	»

Températures des bains de surfusion.	Durées de la dévitrification pour 10mm.	Températures ambiantes.
° m	m s	°
76,8 (5).......	10.20	54,5
88,1 »	19.46	»
112 »	71.26	»
78,9 (5).......	13.16	44,8
87,8 »	20.22	»
100,1 »	30.59	»
114 »	81.48	»
75,8 (5).......	5. 5	52,6
89,4 »	12. 0	»
99,8 »	27.16	»
111,5 »	54.16	»
79,3 (5).......	9 50	49,6
88,4 »	18.45	»
100,0 »	30. 0	»
112,2 »	50. 0	»
79,4 (5).......	10.43	45,4
90,2 »	18.45	»
100,5 »	40.38	8
114 »	79.22	»

Ainsi, dans les conditions de ces expériences, c'est-à-dire lorsque le soufre employé, n'ayant pas encore été fondu, a été pendant la fusion porté à une température peu supérieure à son point de fusion, la durée de la dévitrification, pour une même longueur, est bien moindre chez les prismes qui ont été produits à basse température que chez ceux que l'on a fait naître aux températures plus élevées, où les prismes sont seuls stables. Ce résultat est d'accord avec ce qu'on pouvait prévoir : il est naturel de supposer que les prismes dont on a en quelque sorte forcé la production par l'influence d'une parcelle de même forme,

à des températures où le prisme n'est pas la figure d'équilibre stable de la substance, se transformeront plus facilement en octaèdres que ceux que l'on aura produits aux températures où ils pourraient indéfiniment persister quelles que fussent les influences extérieures.

Quant au rapport des vitesses de transformation pour des températures inférieures et supérieures à la température limite des deux phénomènes inverses, on voit qu'il est variable avec les circonstances de l'expérience, mais qu'il s'écarte peu de celui des nombres 1 et 2 pour une différence de température d'une quinzaine de degrés; on reconnaît de plus, à l'inspection des résultats des quatre dernières séries d'expériences, que la transformation, même pour des températures supérieures à celles où les prismes commencent à être stables, est d'autant plus lente que les prismes ont été produits à des températures plus élevées. Enfin, les mêmes effets se produisent à des températures ambiantes très différentes.

Ces conclusions sont, comme je l'ai dit, relatives au soufre qui a été fondu à une température peu supérieure à son point de fusion : on observe des résultats différents, si l'on fond le soufre aux températures élevées. Pour mettre ce fait en évidence, j'indiquerai seulement deux des nombreuses séries de déterminations que j'ai effectuées. Dans ces expériences le soufre a été chauffé cinq minutes au bain de fusion, il a séjourné dix minutes dans le bain de surfusion où l'on a provoqué la solidification en prismes; transporté dans un milieu à température constante de 13°, il a été touché par un octaèdre et l'on a suivi pendant plusieurs jours les progrès de la dévitrification.

Températures du bain de fusion.	Températures du bain de surfusion.	Durées de la dévitrification pour 10mm.
152°,5	88°,9	19h.23m
»	100,1	16. 9
259	88,9	84
»	100,1	64

Ainsi les prismes produits à une température où ils sont stables se dévitrifient plus rapidement que ceux qui ont pris naissance dans des conditions où ils sont instables. Ce résultat montre qu'il s'est produit, dans le soufre fortement chauffé, un changement moléculaire autre que les précédents : nous l'étudierons plus loin.

5° *Influence de la durée du séjour des prismes dans le bain où ils ont pris naissance.* — Nous avons supposé, dans ce qui précède, qu'immédiatement après leur production les prismes étaient amenés dans le bain où l'on provoquait leur transformation : voyons ce qui arrive si on les maintient un temps plus ou moins long sous forme solide à la température où ils ont pris naissance.

Comparons, par exemple, les durées de transformation, dans deux tubes, aussi identiques que possible, de soufre n'ayant pas encore servi, qui a été primitivement chauffé pendant un temps déterminé T, puis porté à une température déterminée t où on l'a maintenu en surfusion. Dans les deux tubes on a, après cinq minutes, déterminé la cristallisation en prismes, puis on a transporté l'un d'eux dans un bain à température θ, où l'on a étudié la transformation des prismes en octaèdres. Pendant ce temps, le second tube restait plusieurs heures à la température t, on le portait ensuite dans le bain à température θ et l'on déterminait la transformation des prismes en octaèdres comme pour l'autre tube. On s'arrangeait de manière

que toutes les conditions de l'expérience dans les deux tubes fussent identiques sauf une : la durée du séjour des prismes dans le bain à température t. Le Tableau suivant donne le résultat d'un certain nombre d'expériences réalisées dans des circonstances diverses.

Séries d'expériences.	Durées du séjour dans le bain de fusion.	Temp. de fusion.	Durées du séjour dans le bain de surfusion.	Temp. du bain de surfusion.	Températures du bain de dévitrification.	Durées pour 10mm.
	m	o	h m	o	o	m s
1.....	5	128	8	89,7	48	24.23
	5	»	3. 8	»	»	10. 0
2.....	5	128	5	91,5	76,4	21.25
	5	»	1.10	»	»	5.47
3.....	5	128,5	5	90	71	12. 1
	5	»	1.14	»	»	6.30
4.....	5	129,5	5	89,2	34,8	23. 5
	5	»	35	»	»	7. 8
5.....	5	129,5	5	81	43,1	17.51
	5	»	1. 5	»	»	5.33
6.....	5	129,5	5	99,8	43,1	44. 7
	5	»	4. 5	»	»	17.20
	5	»	5.55	»	»	17. 2
7.....	5	129,5	5	88,7	47,6	27.16
	5	»	1.20	»	»	14.38
8.....	5	129,5	5	85	51	14.38
	5	»	3.45	»	»	8.37
9.....	5	129,5	5	98,6	51	28.34
	5	»	3.38	»	»	14.18
10.....	5	129,5	5	91,6	61	26. 5
	5	»	1.17	»	»	6.23
11.....	5	129,5	5	89,7	67,8	25. 0
	5	»	4. 5	»	»	7.24

Séries d'expériences.	Durées du séjour dans le bain de fusion.	Temp. de fusion.	Durées du séjour dans le bain de surfusion.	Temp. du bain de surfusion.	Températures du bain de dévitrification.	Durées pour 10mm.
	m	o	h m	o	o	m s
12.....	5	129,5	5	99,6	76,1	50. 0
	5	»	1. 5	»	»	10.24
13	5	130	5	88,9	51,2	11.84
	5	»	10	»	»	9.48
14.....	5	157	5	88,9	51,2	48. 0
	5	»	10	»	»	40.32
15.....	15	128	5	91,5	76,4	40. 0
	15	»	1.35	»	»	17.20
16.....	15	129,5	5	91,6	61	42.51
	15	»	1. 5	»	»	13.27
17.....	20	129,5	6	88,7	47,6	57.41
	20	»	1.20	»	»	12.36

L'examen de ces nombres montre de la manière la plus nette que la durée de la dévitrification des prismes devient moins longue pour ceux qui ont séjourné plus longtemps dans le bain où ils ont pris naissance, et l'on observe cet effet non seulement pour les prismes qui ont été produits aux températures où ils ne sont pas stables, mais aussi aux températures de 98°,6, 99°,6, 99°,8, où ils persisteraient indéfiniment. Il se produit donc dans le soufre cristallisé prismatique, soumis à l'action prolongée de la chaleur, *à température constante*, un changement qui facilite la transformation ultérieure en octaèdres. Cet effet, déjà assez marqué au bout de quelques minutes, comme on le voit à l'examen des séries d'expériences nos 13 et 14, augmente avec le temps, si bien que, dans la plupart des cas, au bout d'une heure ou deux, la transformation devient deux fois plus rapide; mais le phénomène tend vers une limite, comme on le voit à l'examen

des nombres de la série n° 6, où la durée de la dévitrification, qui est de $44^m 7^s$ pour le tube qui n'a séjourné que 5^m dans le bain à 98°,8, est de $17^m 20^s$ pour le tube qui est resté à cette même température pendant $4^h 5^m$ et $17^m 2^s$ pour un troisième qui est resté dans le même bain $1^h 50^m$ de plus. Le soufre est alors dans un état stable qui présente le maximum de facilité à la transformation.

6° *Influence de la température à laquelle le soufre a été fondu avant d'être solidifié en prismes.* — Dans ce qui précède, nous avons supposé que le soufre soumis à l'expérience servait pour la première fois et avait été fondu à une température toujours la même. La vitesse de la transformation des prismes présente, toutes choses égales d'ailleurs, des valeurs très différentes lorsqu'on a fondu le soufre d'où ils proviennent à diverses températures.

Voici les résultats d'expériences comparatives qui mettent en lumière ces différences. Il s'agit de tubes contenant du soufre n'ayant pas encore été fondu, chauffés le même temps à des températures différentes, puis immergés simultanément dans le même bain de surfusion où ils ont séjourné ensemble, ont été solidifiés en prismes au même instant, puis transportés dans un autre bain où ils ont été touchés par un cristal octaédrique.

Températures du bain de fusion.	Durées de chauffe.	Températures du bain de surfusion.	Durées de l'immersion.	Températures de la dévitrification.	Durées pour 10^{mm}.
°	m	°	m	°	m s
129,5......	5	88,5	10	51,2	9 48
157......	5	88,5	10	51,2	40.32
130......	5	88,9	15	51,2	11.54
154......	5	88,9	15	51,2	48
177......	5	88,9	15	51,2	80
206......	5	88,9	15	51,2	133
231......	5	88,9	15	51,2	200
265......	5	88,9	15	51,2	240

Il résulte clairement de l'examen de ces nombres que la durée de la transformation est d'autant plus grande que l'on a chauffé davantage, au moment de la fusion, le soufre ultérieurement solidifié en prismes.

Le Tableau précédent résume des expériences faites à une température ambiante de 51°,2, où la vitesse de la dévitrification est voisine du maximum : on y constate que la durée du phénomène, pour une longueur de 10^{mm}, est de 4^h lorsque le soufre, fondu à 265°, a été solidifié à 88°,9. Cette durée est bien plus longue si l'on opère sur du soufre dont la transformation est produite à basse température : on peut en juger par le Tableau suivant, résumant des expériences dans lesquelles le soufre a été chauffé 5^m au bain de fusion et abandonné 10^m dans le bain de surfusion à 88°,9, puis solidifié en prismes et amené à la température de 13°, où l'on a étudié la transformation en éléments octaédriques.

Températures du bain de fusion.	Durées de la dévitrification.
°	h m
129,5	3.47
152,5	19.23
178,5	31
213	81
259	84

On voit que, dans ces circonstances, la dévitrification est extrêmement lente, puisqu'il faut trois jours et demi pour qu'elle progresse de $0^m,01$ lorsque la fusion du soufre a eu lieu à haute température, et cette valeur est environ 22 fois plus grande que celle qu'on observe avec le soufre fondu à 129°,5.

Ainsi se trouve mis en évidence un changement moléculaire que le soufre a éprouvé à l'état liquide, sous l'influence de l'élévation de la température, et qui non seu-

lement ne disparaît pas lorsque le liquide revient à la température initiale, mais modifie les propriétés du soufre même lorsqu'il est entièrement solidifié en prismes clinorhombiques. Cette conclusion est, du reste, d'accord avec les résultats que j'ai observés dans l'étude de la vitesse de solidification du soufre et de la transformation des octaèdres en prismes.

Il y a lieu de revenir sur l'influence qu'exerce sur la vitesse de transformation la température à laquelle les prismes ont été produits. J'ai montré antérieurement que si le soufre a été primitivement chauffé à des températures peu supérieures au point de fusion, la durée de la transformation des prismes est de plus en plus longue à mesure que l'on considère des prismes produits à des températures plus élevées. Il n'en est pas tout à fait de même si l'on opère sur du soufre que l'on a fondu à des températures élevées, comme on peut s'en rendre compte à l'inspection des deux séries d'expériences suivantes :

Températures du bain de fusion.	Durées de chauffe.	Températures de production des prismes.	Durées de l'immersion.	Températures de la dévitrification.	Durées pour 10^{mm}.
152°	5m	83°	5m	52°,1	66m
152	5	90,4	5	52,1	57
152	5	100	5	52,1	62
152	5	110	5	52,1	73
149,5	5	80	5	51	57
149,5	5	88	5	51	50
149,5	5	100,5	5	51	75
149,5	5	113,5	5	51	93

On voit ainsi que, si l'on considère des prismes produits à des températures graduellement croissantes, la durée de la dévitrification commence par décroître un peu et qu'elle augmente ensuite d'autant plus que l'on opère sur des prismes produits aux températures plus élevées.

Ce dernier effet est le seul qu'on observe avec le soufre qui n'a pas été chauffé à des températures de beaucoup supérieures au point de fusion. J'estime que cette anomalie doit être attribuée aux circonstances mêmes de l'expérience : lorsque le soufre chauffé aux températures élevées est introduit rapidement dans des bains aux températures de 80° à 90°, il doit éprouver, au moins dans la région en contact avec le verre, une trempe partielle qui, changeant la nature du liquide que l'on solidifiera en prismes, en modifie assez les propriétés pour que la dévitrification soit un peu ralentie.

7° *Influence de la durée du séjour dans le bain de dévitrification.* — La modification subie par le soufre qui a été chauffé à une température élevée peut, du reste, s'atténuer avec le temps, lorsque le soufre est maintenu un certain nombre d'heures à une température convenable dans le bain de dévitrification : c'est ce qui résulte des expériences suivantes.

Je ferai remarquer d'abord que, dans toutes les expériences précédentes, la durée de la dévitrification, pour l'unité de longueur, était très sensiblement la même dans chaque tube, depuis le commencement jusqu'à la fin ; les choses se passent autrement lorsque le soufre a été fondu à une température très élevée, solidifié en prismes à basse température, dévitrifié vers 50°, et que l'on suit la marche de la dévitrification pendant un certain nombre d'heures. On reconnaît alors que la durée de la dévitrification, pour l'unité de longueur, diminue assez régulièrement avec le temps ; de plus, si l'on compare la marche du phénomène dans des tubes qui ont été portés à des températures différentes, les durées qui avaient des valeurs initiales très inégales tendent, au bout d'un certain temps, vers des valeurs presque identiques. Le Tableau suivant résume des expériences faites sur trois tubes chauffés cinq minutes à 190°, 210° et 265°, immergés ensemble dans un bain à 88°,9,

où ils ont séjourné dix minutes, après lesquelles on les a solidifiés en prismes, puis transformés en octaèdres à 48°.

Moyenne des durées de la dévitrification pour 10mm.	Tube chauffé à 190°.	Tube chauffé à 210°.	Tube chauffé à 265°.
	m s	m s	m s
Pendant les trois premières heures.	78.56	88.34	150.00
Pendant la quatrième heure......	65.33	69.34	100
Pendant la cinquième heure.....	52.10	50	88.53
Pendant la sixième heure........	31.34	38	66.40
Pendant la septième heure......	»	»	38.20

Après sept heures, le soufre des trois tubes était donc sensiblement dans le même état.

8° *Influence de la durée du séjour dans le bain de fusion.* — La durée du séjour du soufre dans le bain de fusion a une influence notable sur la vitesse de la dévitrification. Il suffit, pour la mettre en évidence, de placer le soufre dans des conditions identiques, sauf la durée pendant laquelle il aura été maintenu dans le bain de fusion. Voici le résultat d'expériences comparatives de ce genre :

Séries d'expériences.	Températures du bain de fusion.	Durées du séjour dans le bain de fusion.	Températures du bain de surfusion.	Durées du séjour dans le bain de surfusion.	Températures du bain de dévitrification.	Durées de la dévitrification pour 10mm.
	o	m	o	m	o	m s
1....	128	5	91,5	5	76,4	21.25
	128	15	91,5	5	76,4	40
2....	129,5	5	91,6	5	61	26.5
	129,5	15	91,6	5	61	42.51
3....	132	5	88,7	6	47,6	27.16
	132	20	88,7	6	47,6	57.41
4....	129,5	5	88,4	5	47	12.47
	129,5	10	88,4	5	47	16.19
	129,5	20	88,4	5	47	33.20
	129,5	30	88,4	5	47	47.7
	129,5	60	88,4	5	47	96.46

L'examen des nombres relatifs aux trois premières séries d'expériences montre nettement que la durée de la dévitrification des prismes est très notablement plus grande quand, toutes choses étant égales d'ailleurs, le soufre a été maintenu plus longtemps dans le bain de fusion, à température constante. Les résultats de la série n° 4 montrent qu'elle continue à augmenter avec la durée du séjour dans le bain de fusion. Ainsi se trouve encore manifestée l'influence qu'exerce la chaleur appliquée *à température constante* sur le soufre liquide, auquel elle communique une modification assez profonde pour qu'on puisse la mettre en évidence, même après solidification complète du soufre en cristaux prismatiques.

9° *Influence des opérations antérieures auxquelles le soufre a été soumis.* — J'ai montré antérieurement [1] que la simple fusion du soufre, même à une température très voisine du point de fusion, lui fait éprouver une modification qui se traduit par un ralentissement notable de la vitesse d'accroissement des cristaux prismatiques ou octaédriques que l'on peut faire naître dans le soufre fondu ; j'ai montré, de plus, que les fusions successives, alternant avec les solidifications en prismes, donnent lieu au même effet. Il était à présumer que des influences de même nature seraient mises en évidence par l'étude de la dévitrification des prismes en octaèdres. Pour le rechercher, j'ai opéré sur du soufre n'ayant pas été fondu et, après l'avoir transformé en prismes dans des circonstances déterminées, j'ai mesuré la vitesse de la dévitrification ; j'ai recommencé alors l'expérience sur le même soufre placé, aussi rigoureusement que possible, dans les mêmes conditions, et j'ai opéré ainsi plusieurs déterminations successives. Voici le résultat d'une série d'expériences de

---

(1) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. Ier, p. 261 et 278.

ce genre dans lesquelles le tube contenant le soufre a été chauffé cinq minutes au bain de fusion à 130°, puis transporté dans le bain de surfusion à 90°,1, où il a été maintenu cinq minutes, après lesquelles on a provoqué la cristallisation en prismes; on a fait immédiatement passer les prismes dans le bain de dévitrification à 46°,2, et l'on a touché avec un octaèdre la surface libre des prismes, pour amorcer la dévitrification dont on a mesuré la durée pour 10^{mm}. Avec le même tube, on a recommencé plusieurs opérations, dans lesquelles les températures 130°, 90°,1, 46°,2, ont été maintenues constantes, et l'on a ainsi trouvé :

	Durées de la dévitrification pour 10^{mm}.
	m s
Première opération : Soufre neuf............	13. 9
Deuxième opération : Après quatre heures de séjour dans le bain où la dévitrification s'est opérée à 46°,2	24.25
Troisième opération : Après trente minutes dans le même bain à 46°,2.	65.12
Quatrième opération : Après une heure dans le même bain à 46°,2 ...	136.11

On voit ainsi que les fusions et solidifications successives ont pour effet de ralentir la dévitrification des prismes, et l'on peut déduire de ce résultat que la modification éprouvée par le soufre, loin de disparaître à la suite de nouvelles fusions et solidifications, augmente avec le nombre d'opérations successives.

Un effet analogue peut être constaté dans le cas où les circonstances extérieures sont différentes. Voici, par exemple, les résultats de deux expériences faites successivement dans le même tube : le soufre chauffé cinq minutes à 129°,5 a été immergé cinq minutes à 88°,4; on a pro-

voqué ensuite la formation des prismes, puis on les a portés dans le bain à 76°,2, où l'on a étudié leur dévitrification :

	Durées de la dévitrification pour 10^{mm}.
	m s
Première opération : Soufre neuf.............	33.41
Deuxième opération : Après quatre heures de séjour dans le bain à 76°,2.	63.54

On remarquera que le rapport de ces durées, qui est 1,89, est peu différent de celui des deux premiers nombres de l'expérience citée plus haut, $24^m 25^s$ et $13^m 9^s$, lequel est 1,85.

Il était naturel de se demander si la modification qu'éprouve le soufre, et qui se traduit par un changement aussi notable de la durée de la dévitrification, est définitive, ou bien si c'est une altération disparaissant peu à peu avec le temps. Pour éclaircir ce point, j'ai effectué une série de déterminations analogues aux précédentes sur du soufre neuf, et, après un repos de neuf jours, j'ai recommencé les expériences sur le même tube ; les températures des bains de fusion, de surfusion et de dévitrification étant toujours 130°, 90°, 1, 46°,2. Voici les résultats obtenus :

	Durées de la dévitrification pour 10^{mm}.
	m s
Première opération : Soufre neuf...........	12.12
Deuxième opération : Après une heure à la température de 15°......	30. 0
Troisième opération : Après quatre heures à 46°,2	75. 0
Quatrième opération : Après dix jours, à la température de 12°......	66. 4
Cinquième opération : Après cinq heures à 46°,2.	142. 5

Il est clair, d'après cela, que même après dix jours, pendant lesquels le soufre est resté dévitrifié en éléments octaédriques, la modification qu'il avait éprouvée n'a pas disparu, puisque la durée de la dévitrification du soufre neuf, qui était, pour 10^{mm}, d'environ douze minutes dans les conditions des expériences précédentes, est de plus de 66 minutes. D'un autre côté, le soufre ne se retrouve pas non plus dans les conditions finales des expériences antérieures où la durée était 75 minutes; la modification qu'il avait éprouvée subit, avec le temps, une atténuation. Nous constaterons un effet de même nature dans les expériences suivantes, effectuées aux mêmes températures que les précédentes.

Première série.

	Durées de la dévitrification pour 10^{mm}
	m s
Première opération : Soufre neuf............	13.30
Deuxième opération : Après quatre heures de séjour dans le bain à 46°,2	24.25
Troisième opération : Immédiatement après....	65.12
Quatrième opération : Immédiatement après....	136.11
Cinquième opération : Après quarante-cinq jours à 12°...............	73. 8
Sixième opération : Après quatre heures de séjour dans le bain à 46°,2	98. 0
Septième opération : Après deux heures de séjour dans le même bain.	142.51

Deuxième série.

Première opération : Soufre neuf............	13. 0
Deuxième opération : Après quatre-vingt-un jours à la température ambiante, 12° environ.	75. 0

	Durées de la dévitrification pour 10^{mm}.
	m s
Troisième opération : Après une heure trente minutes à 46°,2	83.20
Quatrième opération : Après quatre heures à 46°,2	89.33
Cinquième opération : Après quinze minutes à 46°,2	122.27
Sixième opération : Après dix jours à 12°....	115.25
Septième opération : Après cinq heures à 46°,2.	142.51
Huitième opération : Après quarante-cinq jours à 12°.............	134. 0
Neuvième opération : Après quatre heures de séjour à 46°,2	133.20

Troisième série.

Première opération : Soufre neuf............	13.20
Deuxième opération : Après cinquante jours à la température d'environ 12°	85 0
Troisième opération : Après quatre heures de séjour dans le bain à 46°,2	109. 5
Quatrième opération : Après trente minutes à 46°,2.............	125. 0
Cinquième opération : Après dix jours à 12°...	105.16
Sixième opération : Après cinq heures trente dans le bain à 46°,2...	142.50
Septième opération : Après quarante-cinq jours à 12°...............	131.00
Huitième opération : Après quatre heures de séjour à 46°,2..........	133.20

Il résulte de ces déterminations qu'après une seule dévitrification remontant même à quatre-vingt-un jours, le soufre ne revient pas à l'état initial : la durée de la dévitri-

fication des prismes qu'on en obtient après fusion est alors environ six fois plus grande que si le soufre n'avait pas été une première fois fondu et transformé en prismes. De plus, les fusions et solidifications successives ont pour effet d'augmenter la durée de la transformation, mais non indéfiniment, ce qui indique que la modification qui s'est produite dans la constitution du soufre s'accuse davantage; du reste, au bout de quelques jours, la durée de la dévitrification est toujours plus faible à la première opération que l'on fait de nouveau subir au soufre, ce qui prouve que le changement qu'il a éprouvé s'atténue avec le temps. Si l'on considère ce qui se passe pour le même soufre que l'on soumet plusieurs fois à des séries de fusions, solidifications et dévitrifications successives, on constate que l'effet de la première série d'opérations est le plus prononcé; que, dans une deuxième série d'opérations succédant à un repos d'un certain nombre de jours, les variations de la durée de la dévitrification sont moindres; que, dans une troisième série, elles sont presque négligeables, ce qui est un indice que le soufre a été amené, dans ces conditions, à un état stable caractérisé par une vitesse de dévitrification sensiblement constante qui, aux températures des expériences précédentes, correspond à une durée de cent quarante-deux minutes environ pour 10^{mm}.

En résumé, l'étude un peu complexe dont je viens de présenter un aperçu sommaire met en évidence le fait du développement de volumineux octaèdres orthorhombiques de soufre se propageant au sein d'une masse solide dont les éléments sont des prismes clinorhombiques; elle montre : 1° que la vitesse de la dévitrification des prismes n'est pas toujours d'autant plus rapide qu'on la détermine à une température plus basse, mais qu'il y a une température plus favorable que les autres à la transformation, température qui est sans doute en relation avec quelque

autre propriété du soufre ; 2° que la forme cristalline du soufre ne suffit pas pour définir l'identité de la substance, puisque nous constatons des différences considérables présentées par des échantillons de même forme cristalline ; 3° que l'action de la chaleur, s'exerçant à température constante sur du soufre liquide, y provoque un changement qui augmente avec le temps et qui ne cesse pas même lorsque le soufre a été solidifié ; 4° qu'en chauffant le soufre liquide à partir d'une température donnée, puis en le ramenant à la même température, on lui fait subir une modification se traduisant par des changements de propriétés qui se manifestent même après solidification de la substance ; 5° que le soufre primitivement octaédrique que l'on fond, solidifie en prismes et que l'on ramène ensuite à l'état d'éléments octaédriques, n'a plus ses propriétés primitives, et que le changement qu'il a éprouvé persiste presque complètement, même lorsqu'il a été conservé plusieurs mois à la température ordinaire.

Ces résultats concordent avec ceux auxquels m'ont conduit la détermination de la vitesse de cristallisation des diverses variétés de soufre et l'étude de la surchauffe cristalline du soufre octaédrique. Ils précisent les conditions de leur transformation réciproque, et ils établissent que non seulement la forme cristalline ne caractérise pas rigoureusement l'état physique du corps solide, mais aussi que, même à l'état liquide, un corps pur de tout élément étranger et considéré à une température déterminée peut, suivant les opérations antérieures auxquelles il a été soumis, présenter un ensemble de propriétés très différentes.

SUR LA COMBINAISON DU CARBONATE DE MAGNÉSIE AVEC LE BICARBONATE DE POTASSE;

Par M. R. ENGEL.

I. — Historique.

H. Sainte-Claire Deville, dans son *Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins,* s'exprimait ainsi au début de son travail : « Dans les sciences d'observation il est digne de remarque que les matières élémentaires, celles dont l'emploi est journalier comme agents de préparation et de recherches, n'ont pas toujours été étudiées avec un soin et une précision tels que rien d'important ne reste plus à dire sur leur histoire, même à un point de vue général. »

Cette observation est toujours vraie. Elle l'est en particulier pour l'histoire des carbonates de magnésie et des combinaisons que ces carbonates forment avec les carbonates alcalins.

Quoi de plus obscur, par exemple, que les conditions et les causes de la formation de l'hydrocarbonate de magnésie dans la précipitation d'un sel de magnésie par les carbonates alcalins? Berzélius explique le phénomène en admettant que le carbonate de magnésie se décompose sous l'influence de l'eau froide en bicarbonate de magnésie soluble et en hydrocarbonate insoluble. Or Favre (*Annales de Chimie,* 3ᵉ série, t. X, p. 483) a obtenu, en précipitant du sulfate de magnésie par un carbonate alcalin, un carbonate neutre de magnésie, contrairement aux résultats de Berzélius, de Fritzsche, de H. Rose et de vingt autres chimistes. Il y a plus, une partie du carbonate de magnésie obtenu par Favre fut lavé trois fois à l'eau bouillante, avant

d'être analysé, et donna à l'analyse la composition du carbonate neutre.

Joulin (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 271), de son côté, admet que les carbonates alcalins enlèvent l'acide carbonique au carbonate de magnésie, d'où un mélange de carbonate et d'oxyde de magnésie qui constituerait l'hydrocarbonate. Or H. Sainte-Claire Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 87) a montré que l'hydrocarbonate, tout formé, jouit, au contraire, de la propriété de s'emparer de l'acide carbonique du bicarbonate de potasse, même à 70°, de manière à donner des carbonates neutres de magnésie et de potasse, lesquels se combinent entre eux.

Voilà les seules données que l'on possède sur cette question. J'ai choisi cet exemple, précisément parce que ces expériences, qui mènent à des conclusions opposées, ces faits, si contraires en apparence, sont respectivement exacts dans certaines conditions.

L'action du bicarbonate de potasse sur les solutions des sels de magnésie n'est pas mieux précisée. Tantôt on n'obtient dans cette réaction ni précipité, ni dégagement apparent d'acide carbonique; tantôt on obtient un dégagement immédiat d'acide carbonique avec précipitation d'un carbonate double de magnésie et de potasse, répondant à la formule $CO^3Mg, CO^3HK + 4H^2O$; tantôt il se dégage de l'acide carbonique avec précipitation de carbonate neutre de magnésie.

Il m'a donc semblé qu'il n'était pas sans intérêt de reprendre l'étude des carbonates doubles de magnésie et de potasse, étude que les progrès de la Thermochimie et les faits connus sur les équilibres chimiques permettaient d'entreprendre à un point de vue tout différent de celui qui présidait à des recherches de cet ordre, il y a trente ans, lorsque H. Sainte-Claire Deville écrivait son Mé-

moire *Sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins*. Les faits qui résultent des expériences que je vais décrire fournissent d'ailleurs des documents pour la théorie générale des phénomènes de dissociation.

Berzélius (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 370), le premier, obtint le sesquicarbonate double de magnésium et de potassium, en traitant une solution de chlorure de magnésium par *un léger excès* de bicarbonate de potassium. Au bout de quelques jours, il trouva au fond du vase un sel cristallisé répondant à la formule $MgKH(CO^3)^2, 4H^2O$.

H. Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 75) a répété l'expérience de Berzélius et est arrivé aux mêmes résultats que le savant suédois. Il considère le sel double obtenu comme une combinaison de carbonate neutre de magnésie et de bicarbonate de potasse $CO^3Mg, CO^3HK, 4H^2O$.

Marignac a également analysé ce sel double et en a déterminé la forme cristalline.

Le sesquicarbonate double de magnésium et de potassium $CO^3Mg, CO^3HK, 4H^2O$, que j'appellerai simplement, pour plus de commodité, sel double, est inaltérable à l'air. L'eau le décompose en bicarbonates de potasse et de magnésie avec précipitation d'hydrocarbonate de magnésie d'après Berzélius, en bicarbonate de potasse et carbonate neutre de magnésie d'après Fritzsche.

Il existe encore un carbonate double de magnésie et de potassium formé par la combinaison d'une molécule de chacun des carbonates neutres composants. Il ne sera pas question de ce composé dans le présent travail.

II. — Expériences préliminaires.

Tels sont les seuls faits connus. Les expériences préliminaires auxquelles je me suis livré sont les suivantes :

A. On sait que le bicarbonate de potasse ne précipite pas les sels de magnésie, et que cette réaction est indiquée comme un moyen de distinguer les carbonates des bicarbonates alcalins. Cela est vrai lorsqu'on opère avec les solutions au $\frac{1}{10}$ environ en usage dans les laboratoires. Dans ces conditions, aucun dégagement immédiat apparent d'acide carbonique n'a lieu, et, si le bicarbonate de potasse est en excès, le mélange, abandonné à lui-même, laisse déposer, après plusieurs jours, de gros cristaux de sel double. C'est le mode de préparation de ce corps qu'a donné Berzélius.

B. Si l'on opère en solutions plus concentrées et en versant dans le sel de magnésium un excès de bicarbonate de potasse, on constate qu'à partir d'un certain degré de concentration des liqueurs il se produit immédiatement un dégagement d'acide carbonique, et il ne tarde pas à se former un précipité qui se dépose rapidement. Ce précipité, examiné au microscope, est en beaux cristaux rhomboédriques. Lavé rapidement avec un peu d'eau et séché à froid, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé pour $CO^3Mg, CO^3HK, 4\,H^2O$.
K^2O	18,5	18,35
MgO	15,4	15,62
CO^2	34,2	34,37
H^2O (par différence)	31,9	31,67
	100,0	100,00

Le précipité obtenu a donc la même composition que le corps que Berzélius a préparé en abandonnant à lui-même un mélange de chlorure de magnésium et de bicarbonate de potasse.

C. En opérant toujours en solution concentrée, mais avec un excès de sel de magnésie, il se forme également un

précipité immédiat, suivi rapidement d'un dégagement d'acide carbonique. Le précipité, examiné au microscope, est amorphe. Cet examen microscopique est d'ailleurs rendu fort difficile par le dégagement abondant d'acide carbonique qui se fait entre le porte-objet et le couvre-objet. Lorsque le dégagement de gaz a cessé, l'examen microscopique révèle l'existence de belles aiguilles de carbonate de magnésie cristallisé, $CO^3Mg, 3H^2O$, facilement reconnaissables.

Dans une expérience, le précipité a été recueilli, lavé, séché à froid et analysé.

Résultats.

	Trouvé.	Calculé pour $CO^3Mg, 3H^2O$.
MgO	29,5	28,99
CO^2	31,8	31,88
H^2O (par différence)	38,7	39,13
	100,0	100,00

Lorsqu'on opère à température basse, déjà au-dessous de 16°, on obtient dans les mêmes conditions du carbonate de magnésie, cristallisé en tables. Ce carbonate renferme 5 molécules d'eau de cristallisation.

Il semble donc se précipiter dans ces expériences du bicarbonate de magnésie amorphe, qui ne tarde pas à se décomposer en carbonate neutre et acide carbonique.

Je ferai remarquer aussi, en passant, que les sels de magnésie permettent de distinguer, dans toutes les conditions, les carbonates des bicarbonates alcalins; mais il ne suffit pas de constater la formation ou l'absence d'un précipité. Le bicarbonate de potassium peut, en effet, précipiter les sels de magnésium, et le précipité a toutes les apparences de celui qu'on obtient par le carbonate neutre, mais il est accompagné d'un dégagement d'acide

carbonique, ce qui n'a jamais lieu à froid, lorsqu'on traite un sel de magnésie par un carbonate alcalin neutre.

D'après tout ce qui précède, la formation du sel double peut s'expliquer ainsi qu'il suit : le bicarbonate de potasse, en agissant sur les sels de magnésie, produit du bicarbonate de magnésie qui se décompose en carbonate neutre et acide carbonique, lentement si les solutions sont étendues, rapidement si les solutions sont concentrées. Dans l'un et l'autre cas, le carbonate de magnésie, en voie de formation, se combine avec le bicarbonate de potasse, si ce sel est en excès ; d'où formation lente ou rapide de sesquicarbonate double de magnésie et de potasse. Si cette interprétation est exacte, on doit obtenir ce sel double par l'action directe du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre de magnésie.

On peut concevoir aussi que le bicarbonate de magnésie formé dans l'action du bicarbonate de potasse sur les sels de magnésie, par suite du partage des acides entre les bases, réagisse directement sur le bicarbonate de potasse, et qu'ainsi le départ d'acide carbonique suive la combinaison dont il serait une conséquence, au lieu de la précéder.

D. Si l'on met du carbonate neutre de magnésie $CO^3Mg, 3H^2O$ en suspension dans un excès d'une solution de bicarbonate de potasse à 10 ou 15 pour 100, on voit, au bout de quelques heures, les aiguilles de carbonate se transformer en rhomboèdres de sel double. La vitesse de la réaction varie d'ailleurs suivant la température et la richesse de la solution de bicarbonate de potasse.

Il est essentiel de remarquer, dès à présent, que le carbonate de magnésie subsiste assez longtemps en présence du bicarbonate de potasse sans se combiner avec lui. Mais, une fois la réaction commencée, elle se continue et s'achève rapidement. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur.

E. L'action du bicarbonate de potasse sur une solution de bicarbonate de magnésie est, au contraire, immédiate, pourvu que les deux solutions soient assez concentrées. Ces deux bicarbonates ne peuvent donc coexister en solution, à partir d'un certain degré de concentration. De l'acide carbonique se dégage et du sel double se précipite. Cette réaction est une conséquence du principe du travail maximum; elle explique la formation rapide ou lente de sel double dans l'action du bicarbonate de potasse sur les sels de magnésie; elle a ce corollaire, c'est qu'inversement le bicarbonate de magnésie, en solution suffisamment concentrée, doit précipiter les sels de potassium.

F. L'expérience confirme cette déduction. J'ai signalé déjà cette réaction dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 21 mars 1881.

G. Enfin, si l'on traite le sel double, une fois formé, par l'eau, on voit, au microscope, les rhomboèdres se changer en aiguilles de carbonate neutre de magnésie. Le sel double se dissocie donc en ses composants en présence de l'eau, et cette décomposition limite la formation du sel double.

Pour arriver à la connaissance complète de l'action du carbonate et du bicarbonate de potassium sur les sels de magnésie et de celle du carbonate et du bicarbonate de magnésie sur les sels de potassium, j'ai dû isoler chaque phénomène et étudier successivement :

1° Les divers carbonates de magnésie. Les résultats de ce travail seront publiés prochainement dans ce Recueil. Ils m'ont conduit à employer le carbonate de magnésie cristallisé à 3^{mol} d'eau $CO^3Mg, 3H^2O$ de préférence à tout autre, dans les expériences sur la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse;

2° La solubilité du carbonate de magnésie $CO^3Mg, 3H^2O$ dans l'eau chargée d'acide carbonique. La loi de ce phé-

nomène a été publiée dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* février 1885;

3° Les propriétés et les conditions de formation des hydrocarbonates de magnésie (*Comptes rendus,* avril 1885);

4° Les états d'équilibre développés dans la réaction du bicarbonate de potasse sur le carbonate de magnésie $CO^3Mg, 3H^2O$;

5° Les états d'équilibre développés dans la réaction du bicarbonate de potasse sur le bicarbonate de magnésie.

Ce sont les recherches faites sur ces deux derniers points que j'expose dans le présent Mémoire.

Ces recherches exigeaient un outillage spécial et une force motrice. Le manque d'appareils m'a longtemps arrêté. Les crédits plus importants que les pouvoirs publics affectent depuis quelque temps à l'enseignement supérieur m'ont permis de faire construire l'outillage qui me manquait et de terminer un travail commencé depuis quelque temps déjà.

III. — Description des appareils.

L'appareil dont je me suis servi est représenté dans la *fig.* 1. A est une sphère en cuivre étamé de 10^{lit} de capacité, terminée à sa partie supérieure par un cylindre dont la surface libre est parfaitement dressée. Sur ce cylindre s'applique exactement un couvercle métallique *d*. Une rondelle de cuir, placée entre les surfaces dressées du cylindre et du couvercle, assure une fermeture hermétique de l'appareil, lorsqu'on fixe le couvercle à l'aide de la vis de pression, que soutient un étrier *e*. Le cylindre est muni de deux tubes à robinets *r* et *r'*. On peut donc faire passer à travers l'appareil un gaz quelconque, qui entre par *r* et sort par *r'* à la volonté de l'opérateur. Sous le couvercle *d* se trouve un autre cylindre plein, qui entre dans le premier

lorsqu'on ferme l'appareil et force le gaz à pénétrer dans l'intérieur de la sphère avant de s'échapper par le tube de sortie. Le couvercle est également muni d'un tube

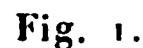
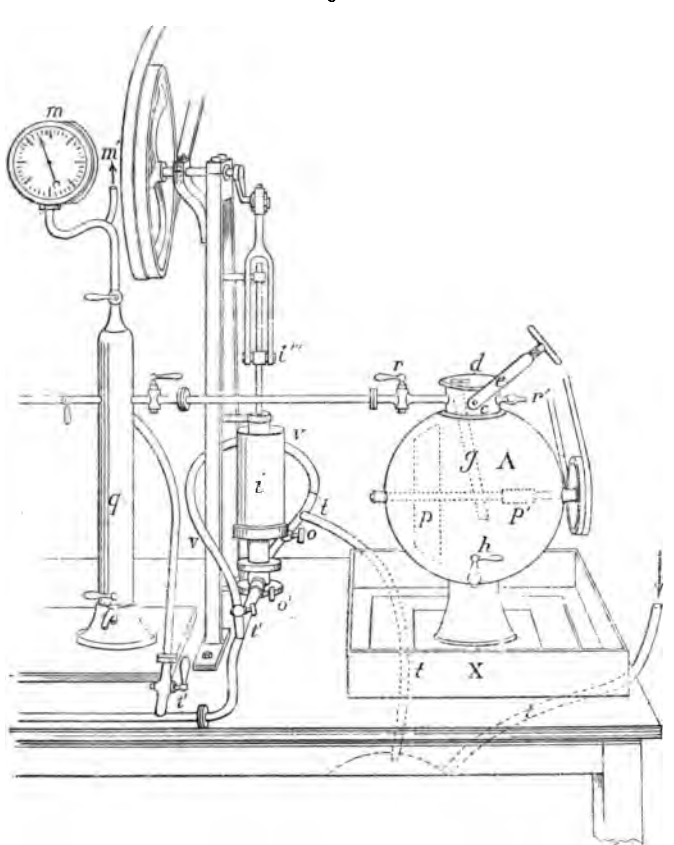


Fig. 1.



de fer *g* ouvert à sa partie supérieure, fermé à sa partie inférieure, qui, traversant le cylindre plein, pénètre dans l'intérieur de la sphère. On peut introduire dans ce tube un peu de mercure et un thermomètre, et avoir ainsi constamment la température du liquide au sein duquel les

réactions ont lieu. A la partie inférieure de la sphère se trouve un robinet *h*, qui permet de prélever des prises d'essais du mélange. Pour éviter l'obstruction, j'ai eu recours, non aux robinets ordinaires, mais à un robinet à pression, dans lequel une soupape conique s'applique sur un siège à l'aide d'une vis. Le siège de la soupape se trouvant au niveau même de la paroi de la bombe, aucune accumulation de matière solide ne peut se faire dans le robinet. Enfin, la bombe est traversée par un axe muni de palettes *p* et *p'*, destinées à agiter le liquide. Une machine motrice à gaz actionne cet agitateur.

A cet appareil se trouve annexée une pompe *i*, également mue par la machine motrice. Cette pompe aspire le gaz (acide carbonique dans le cas particulier) dans un gazomètre et le comprime dans la sphère métallique. Le gaz aspiré traverse d'abord un compteur qui indique le volume du gaz qui a pénétré à un moment donné dans la bombe, donnée utile à connaître dans certains cas. Il pénètre ensuite dans la pompe en *o*, sort en *o'*, et se rend par les tuyaux de caoutchouc et les tubes métalliques *t'* dans un cylindre *q*, et de là par le tube *t''* dans la bombe. Le cylindre porte à son extrémité supérieure un manomètre métallique *m*, qui indique constamment la pression du gaz dans l'appareil et une amorce permettant de faire communiquer le gaz avec un manomètre à mercure, si les expériences exigent plus de précision. Le cylindre *q* empêche le passage dans le tuyautage de la masse contenue dans la bombe si, par suite d'une diminution trop brusque de pression, le liquide venait à mousser et par suite à sortir de la sphère métallique. Enfin, on peut faire passer l'acide carbonique à travers l'appareil à la pression atmosphérique et, dans ce cas, sans le secours de la pompe, grâce au tube *v* et aux robinets *o*, *o'*, *o''*, dont la figure permet de comprendre facilement le maniement.

Cet appareil est un appareil de préparation en même

temps qu'un appareil d'étude. J'ai déterminé en général la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse, en introduisant dans la bombe 6^{lit} d'une solution de bicarbonate de potasse à titre connu et du carbonate de magnésie solide en quantité voulue. Il restait donc place dans l'appareil pour 4^{lit} de gaz acide carbonique, au sein duquel le liquide était constamment et également agité, lorsqu'on voulait transformer le carbonate de magnésie en bicarbonate. La masse relativement considérable de matière en réaction permettait de prélever des prises d'essais fréquentes et de titrer par un dosage alcalimétrique, à l'aide de l'orangé n° 3 comme réactif indicateur, la somme des bases contenues dans le liquide filtré, et cela pendant un temps fort long. L'équilibre une fois établi, on pouvait sortir la masse, l'essorer dans une essoreuse de laboratoire et le produit obtenu pouvait ainsi servir de point de départ pour d'autres expériences.

J'ajouterai, pour terminer, qu'on peut maintenir constante la température de la masse, soit en opérant à la température du laboratoire, lorsque la durée de l'expérience n'est pas trop longue, soit en faisant couler sur la bombe entourée d'un linge un courant d'eau continu qui se rend dans le bassin X d'où elle s'écoule, soit en plaçant à la partie inférieure de la bombe un petit bec de gaz, si l'on veut opérer à une température supérieure à la température ambiante. La masse assez grande de liquide permet de régler facilement la flamme du bec de gaz et de se maintenir ainsi pendant longtemps à une même température.

IV. — Vitesse et limite de la combinaison du carbonate neutre de magnésie avec le bicarbonate de potasse.

A. *Vitesse des réactions.* — Lorsqu'on introduit dans la bombe que je viens de décrire une solution de bicarbonate

de potasse, des cristaux de carbonate de magnésie trihydraté en excès et qu'on agite le tout au contact de l'air de l'appareil, c'est-à-dire sans acide carbonique, les robinets r et r' étant fermés, on constate au bout d'un certain temps la formation de cristaux rhomboédriques de sel double, insolubles au sein du liquide générateur. Du bicarbonate de potasse disparaît donc de la solution, et, par suite, le titre alcalimétrique du liquide filtré s'abaisse. L'abaissement de ce titre pendant un temps donné mesure la vitesse de formation du composé. Lorsque le titre du liquide filtré est resté constant pendant deux heures, on peut considérer le chiffre obtenu comme indiquant la limite de la réaction à la température à laquelle on a opéré. Plusieurs expériences m'ont, en effet, démontré que ce titre ne varie plus, quelle que soit la durée du contact. Quelques-unes de ces expériences ont été prolongées ainsi pendant plus de cent heures, en interrompant seulement l'agitation pendant la nuit, et au bout de ce temps le titre était resté le même que celui auquel on était arrivé après cinq ou six heures.

Le Tableau suivant indique le résultat de quelques-unes des expériences faites.

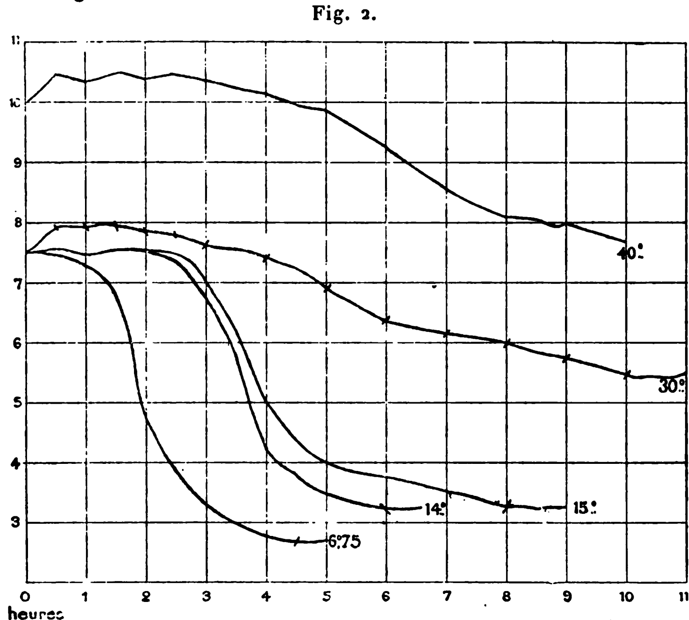
Les chiffres indiquant les titres alcalimétriques expriment le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré normal qu'il a fallu pour neutraliser 10^{cc} du liquide filtré.

Titres après addition du $CO^3Mg, 3H^2O$.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Numéros des expériences		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Températures		6°,65	14°	15°	30°	40°	50°
Titre de la solution CO^3HK		7,55	7,55	7,55	7,55	10	20,05
Après une durée de	0h.30m	7,55	7,6	7,55	7,95	10,5	20,6
	1	7,35	7,55	7,6	7,95	10,45	17,2
	1.30	6,65	7,6	7,6	7,95	10,5	12,2
	2	4,80	7,6	7,6	7,85	10,4	11,8
	2.20	3,65	7,4	7,5	7,80	10,45	11,60
	3	3,25	6,65	6,95	7,65	10,4	11,50
	3.30	2,90	5,6	6	7,55	10,3	11,2
	4	2,77	4,15	5,15	7,4	10,2	11,2
	4.30	2,70	3,75	4,3	7,20	9,95	
	5	2,7 +	3,45	4	6,90	9,8	
	6	2,7	3,25 +	3,80	6,40	9,2	
	7	2,7	3,25	3,50	6,25	8,6	
	8		3,25	3,35 ×	6,05	8,2	
	9			3,35	5,7	8.0	
	10			3,35	5,50	7,7 ×	
	11				5,45 ×	7,7	

La magnésie restant en solution dans la liqueur fitrée, à la fin de l'opération, a été dosée à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Fig. 2.



Courbes représentant la vitesse des réactions dans les expériences I, II, III, IV, V.

On a trouvé dans 10^{cc} du liquide, en magnésie calculée à l'état de carbonate anhydre CO^3Mg :

Expériences.		Acide sulfurique titré exigé pour la neutralisation.
	gr	cc
I.............	0,014	0,33
II............	non dosé	»
III (1).........	0,013	0,31
IV............	0,014	0,33
V (2).........	0,0126	0,30

(1) Moyenne de deux analyses concordantes.

(2) Moyenne de trois analyses concordantes.

Or 1^{lit} d'eau distillée dissout, à 15°, $0^{gr},970$ de

$$CO^3Mg, 3H^2O,$$

calculé anhydre, exigeant pour la neutralisation dans 10^{cc} 0,23 d'acide sulfurique titré. Cette solubilité varie peu avec la température.

On voit donc que, dans l'action du bicarbonate de potasse sur le carbonate de magnésie, une fois la limite de la réaction atteinte, la quantité de carbonate de magnésie restant en solution paraît être constante, ne pas varier avec la température et est à peine supérieure à la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau distillée.

La combinaison du bicarbonate de potasse avec le carbonate de magnésie n'a pu être déterminée que partiellement à 60°, par suite de l'altération du carbonate de magnésie, dont la transformation en hydrocarbonate se fait, à cette température, plus rapidement que la combinaison avec le bicarbonate de potasse. Cette transformation a déjà lieu à 50°. Aussi, lorsqu'à cette température on met du carbonate de magnésie en présence d'une solution de bicarbonate de potasse, dont le titre ne dépasse que de 2^{cc} ou 3^{cc} d'acide sulfurique titré la limite probable de la réaction, celle-ci n'a pas lieu. Dans l'expérience VI, la combinaison a pu être réalisée, grâce à un grand excès de bicarbonate de potasse, et elle a été fort rapide. Malgré cela, le chiffre auquel on est arrivé, 11,2, paraît supérieur à la limite de réaction, ainsi qu'on le verra plus loin; dans tous les cas, le carbonate de magnésie en excès était partiellement altéré. Cette altération se révèle au microscope par la transformation des cristaux en aiguilles de carbonate de magnésie trihydraté en granulations amorphes.

Ce qui frappe tout d'abord à l'inspection des résultats de ces expériences et des courbes qui les représentent, c'est l'indice manifeste d'un travail préliminaire précédant la

combinaison des deux sels. Ainsi la combinaison est très lente au début, alors précisément que le poids de matière active CO^3HK dans l'unité de volume est le plus considérable.

Cette réaction préliminaire est surtout bien visible dans les expériences IV, V, VI, où nous voyons le titre alcalimétrique s'élever au début d'une manière relativement considérable. Dans l'expérience V, pendant plus de quatre heures, le titre de la solution s'est maintenu au-dessus du titre de la solution primitive de bicarbonate de potasse. Cette élévation du titre de la solution peut être due ou à une fixation d'eau sur le carbonate de magnésie, ayant pour conséquence une concentration de la liqueur, ou bien à une dissolution de carbonate de magnésie.

J'ai dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie la magnésie contenue dans 10^{cc} du liquide filtré de l'expérience V, après deux heures de réaction. J'ai trouvé les résultats suivants :

	Magnésie transformée en carbonate CO^3Mg.
	gr
Première analyse.............	0,025
Deuxième analyse............	0,025
Troisième analyse.............	0,0245

Cette quantité de carbonate de magnésie exige pour la neutralisation $0^{cc},50$ d'acide sulfurique titré, c'est-à-dire précisément la quantité dont s'est élevé le titre du liquide en expérience.

Ainsi, l'augmentation du titre est due à la dissolution de carbonate de magnésie.

Ce n'est donc pas, comme on pourrait le croire, le temps nécessaire à la dissolution du carbonate de magnésie qui peut expliquer la lenteur du début de la réaction,

puisque la quantité de carbonate de magnésie en solution dans le liquide, après une demi-heure de réaction, est plus du double de celle qui se trouve en solution à la fin. La richesse de la dissolution de bicarbonate de potasse n'explique pas d'ailleurs cette solubilité plus grande du carbonate de magnésie, puisque, dans l'expérience IV, nous voyons le carbonate de magnésie élever le titre de la solution de 7,55 à 7,95, et que, dans l'expérience V, le titre final étant 7,7, la quantité de carbonate de magnésie en solution dans 10^{cc} n'est que 0,0126, exigeant $0^{cc},30$ d'acide titré pour la neutralisation, cela malgré la température plus élevée du liquide de l'expérience V.

La nature du travail préliminaire que l'on constate n'est donc pas déterminée. J'espère qu'il me sera possible d'en préciser la nature prochainement.

L'existence de ce travail préliminaire, dont la durée peut varier avec la température et la richesse de la solution de bicarbonate de potasse, empêche de déduire des expériences ci-dessus des conclusions précises relativement à la vitesse des réactions.

Si l'on fait abstraction du travail préliminaire, on peut conclure :

1° *Que, le titre du bicarbonate de potasse étant le même, la vitesse de la réaction décroît lorsque la température s'élève* (expériences I, II, III, IV);

2° *Que, la température étant la même, la vitesse croît avec la richesse initiale de la solution de bicarbonate de potasse.*

C'est ce qui résulte des expériences à 50°. Une expérience dont je ne donne pas le détail, faite avec une dissolution de bicarbonate de potasse, ayant un titre alcalimétrique correspondant à 13^{cc} d'acide titré, n'a donné de sel double qu'après sept heures et l'opération n'a pu être terminée, par suite de l'altération du carbonate de magnésie. Dans l'expérience VI, au contraire, T = 50°, le titre primitif

étant $20^{cc},05$, on est arrivé à la limite ou à un titre voisin de la limite après quatre heures.

De même, dans l'expérience V, le titre primitif étant 10, la limite de la réaction est atteinte au bout de dix heures, tandis que, dans l'expérience IV, le titre primitif étant 7,55, et quoique la température soit de 10° inférieure à celle de l'expérience V, on n'arrive à la limite qu'après onze heures.

Enfin une expérience faite à 15°, titre primitif 10, fut terminée en cinq heures; l'expérience III, faite à 15°, titre primitif 7,55, n'a été terminée qu'après sept ou huit heures.

B. *Limites de la réaction.* — Des expériences décrites ci-dessus il résulte :

1° *Que la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse est limitée ;*

2° *Que la limite de combinaison, mesurée par la somme des carbonates en solution dans l'unité de volume, croît avec la température.*

Les variations de cette limite avec la température sont données par la formule d'interpolation

$$y = m + nx + px^2,$$

dans laquelle y est le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré nécessaire pour neutraliser la somme des carbonates restant en solution, x la température, m, n et p des coefficients déterminés à l'aide des expériences I, IV et V, et dont les valeurs sont

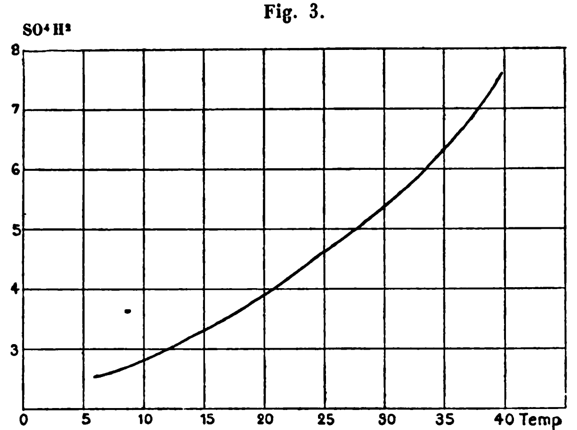
$$m = 2,5236, \qquad n = 0,00517, \qquad p = 0,003106.$$

Le Tableau suivant permet de comparer les résultats de l'expérience et ceux du calcul à l'aide de la formule ci-dessus.

Expériences.	Température.	Limite trouvée.	Limite calculée.
I.............	6°,75	2,7	2,6999
II.............	14	3,25	3,21
III............	15	3,35	3,36
IV............	30	5,45	5,474
V.............	40	7,7	7,7
VI............	50	11,2	10,54

L'expérience VI, faite à 50°, donne comme limite trouvée 11,2, comme limite calculée 10,54; mais j'ai

Fig. 3.



Courbe représentant les variations de la limite de combinaison avec la température.

déjà fait remarquer que le carbonate de magnésie était altéré à la fin de l'expérience. Il est donc probable que, dans cette expérience, la limite n'a pas été atteinte.

C. *Décomposition du sel double.* — L'eau décompose le sel double à froid en bicarbonate de potasse et carbonate de magnésie cristallisé $CO^3Mg, 3H^2O$. Il était naturel de penser que le coefficient de dissociation du sel double, à une température donnée, était précisément égal

à la limite de combinaison, mesurée comme je l'ai indiqué plus haut, du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse à cette température.

Il n'en est rien. La limite de décomposition est toujours notablement inférieure à la limite de combinaison à une température donnée.

Ce fait a été l'objet de nombreuses vérifications.

La décomposition du sel double est rapide. On atteint, en général, la limite au bout de deux heures, quelle que soit la température, et déjà après la première demi-heure, le titre est assez voisin de cette limite. Le Tableau suivant résume une partie des expériences faites :

	Décomposition.		Combinaison.	
Température.	Limite.	Temps pendant lequel l'expérience a été prolongée (¹).	Limite.	Temps pendant lequel l'expérience a été prolongée (¹).
14°.....	2,7	48h	3,25	100h
15.....	2,7	6	»	»
30.....	4,95	3	5,45	2
30.....	4,95	7	5,45	2
40.....	7,25	5	7,7	1
40.....	7,275	2	7,675	1

J'ai pensé, en présence des premiers résultats que j'obtins, que le bicarbonate de potasse dont je me servais dans les expériences de combinaison renfermait une certaine quantité de carbonate neutre qui, n'intervenant pas pour limiter la décomposition, augmentait le titre du liquide filtré.

Du bicarbonate, que l'analyse a révélé exempt du carbonate neutre, a donné les mêmes résultats.

Enfin, pour éliminer tout vice d'expérience comme cause de ce fait, je l'ai encore vérifié de la manière suivante :

(¹) Sans que la limite change.

Du sel double, mis en suspension dans l'eau, la bombe étant pleine du mélange, arrive par décomposition à la limite 2,7 ($t = 14°$). Cette limite se maintient pendant plus de trois heures, sans le moindre changement. On porte alors la masse à 30° pendant quelques instants, de façon à élever le titre du liquide. Puis on ramène, par un courant d'eau froide, l'appareil à la température de 14°. La nouvelle limite est de 3,2 à 3,175 et, après trois jours, elle est restée la même.

Ce fait est peut-être en relation avec l'existence du travail préliminaire que j'ai indiqué. Dans tous les cas, on ne peut pas ne pas remarquer que, dans la décomposition, le titre est inférieur d'une quantité à peu près égale à $0^{cc},5$, à la limite de combinaison, et cela à toutes les températures.

V. — ACTION DU BICARBONATE DE POTASSE SUR LE BICARBONATE DE MAGNÉSIE.

J'ai déjà dit (p. 263) que le bicarbonate de potasse déplace l'acide carbonique du bicarbonate de magnésie jusqu'à une certaine limite. Cette limite varie avec l'excès de l'un des corps réagissants, avec la pression de l'atmosphère d'acide carbonique en présence de laquelle la réaction a lieu et avec la température. Le produit de l'action est ici encore le sesquicarbonate double de potasse et de magnésie :

$$(CO^3)^2 MgH^2 + CO^3HK = CO^3Mg, CO^3HK + H^2O + CO^2.$$

J'ai déterminé les conditions d'équilibre qui résultent de l'action d'un des bicarbonates sur l'autre : 1° lorsqu'on fait varier la pression de l'acide carbonique, qui dissout le carbonate de magnésie à l'état de bicarbonate ; 2° lorsqu'on augmente la proportion de l'un des corps réagissants, la température et la pression restant les mêmes. Des expé-

riences de cet ordre n'ont été effectuées sur aucun sel double.

La description d'une expérience fera comprendre la marche du phénomène et la manière dont les opérations ont été conduites.

On introduit dans la bombe 6^{lit} d'une solution de bicarbonate de magnésie, dont 10^{cc} exigent $9^{cc},7$ d'acide sulfurique normal pour la neutralisation et 500^{gr} de bicarbonate de potasse solide. On agite. De l'acide carbonique se dégage en abondance et s'échappe par la tubulure *n'*. Lorsque le dégagement de gaz n'est plus appréciable, on fait passer à travers la bombe un courant d'acide carbonique. Le liquide est par suite agité en présence d'acide carbonique à la pression atmosphérique, depuis le début jusqu'à la fin de l'expérience. Un courant d'eau maintient la température constante. En prélevant de temps en temps des prises d'essai du mélange, on constate la formation d'un précipité nettement cristallisé de sesquicarbonate double de potassium et de magnésium, qui augmente en même temps que le titre alcalimétrique du liquide filtré va en diminuant. Voici, pour l'exemple choisi, les résultats obtenus :

Heures.	Températures.	Titre alcalimétrique en centimètres cubes de SO^4H^2 (1).
h m	o	
9.15..........	14	14
9.30.........	14,5	12,4
9.50.........	14,75	9
10.30..........	15	7,1
11.............	15	6,65
11.45..........	15	6,55
12.45..........	15	6,425?
1.45..........	15	6,45
2.45..........	15	6,45
3.45..........	15	6,45

(1) Titre pour 10^{cc} du liquide.

La limite de la réaction, dans les conditions données, est donc atteinte lorsque la somme des bicarbonates dans le mélange est telle qu'il faille $6^{cc},45$ d'acide sulfurique titré pour neutraliser 10^{cc} du liquide filtré. Il suffit, dès lors, de doser dans le liquide filtré la magnésie (à l'état de pyrophosphate de magnésie), pour avoir le rapport du carbonate de magnésie en solution sous forme de bicarbonate au bicarbonate de potasse également en solution. Ce dosage a donné les quantités suivantes de carbonate de magnésie CO^3Mg sur 10^{cc} :

	gr
1re analyse	0,078
2e analyse	0.080
Moyenne	0,079

exigeant pour la neutralisation $1^{cc},88$ d'acide sulfurique titré. La quantité de bicarbonate de potasse en solution dans le même volume de liquide est donc telle qu'il faut $6^{cc},45 - 1^{cc},88$, soit $4^{cc},7$ d'acide sulfurique titré pour la neutraliser, ce qui correspond à $0^{gr},457$ pour 10^{cc}.

Lorsque la limite de la réaction est atteinte, le rapport du bicarbonate de potasse au carbonate neutre de magnésie en solution est donc de 0,457 à 0,079.

Primitivement, ce rapport était de 0,833 à 0,407 (¹).

$0^{gr},376$ de carbonate de potasse ont donc été précipités en même temps que $0^{gr},328$ de carbonate neutre de magnésie. La formation du sel double CO^3Mg, CO^3HK exigeant 84 de carbonate de magnésie pour 100 de bicarbonate de potasse, $0^{gr},376$ de bicarbonate de potasse exigeront

(¹) Dans ce calcul, où il n'est question que de rapports et non de la quantité absolue de sel double formé, on ne tient pas compte de l'augmentation de volume du liquide résultant de l'addition du bicarbonate de potasse, ni de la diminution du volume total du liquide résultant de la fixation d'eau de cristallisation sur le sel double.

$0^{gr},3158$ de carbonate de magnésie, soit sensiblement la quantité trouvée.

Cette expérience nous permet de conclure que, dans la combinaison du bicarbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse, il n'y a pas d'action préliminaire semblable à celle que nous avons constatée dans la combinaison du bicarbonate de potasse avec le carbonate de magnésie. La réaction est immédiate. Dans l'expérience décrite ci-dessus, le titre primitif aurait en effet dû atteindre le chiffre de 18^{cc}, savoir : 9,7, titre primitif du bicarbonate de magnésie, + 8,3, correspondant au bicarbonate de potasse solide ajouté. On ne constate pas ce titre, parce que du sel double se précipite avant que tout le bicarbonate de potasse soit entré en solution.

L'action réciproque des deux bicarbonates de potasse et de magnésie diffère encore de l'action du bicarbonate de potasse sur le carbonate neutre de magnésie, en ce que la limite de combinaison et la limite de décomposition ont identiquement la même valeur.

Ce fait ressort de la comparaison des résultats de plus de cent expériences, dont quelques-uns sont cités plus loin.

A. *Variation de la limite de la réaction avec la pression d'acide carbonique.* — Lorsqu'on agite du sel double tout formé, en suspension dans l'eau en présence d'une atmosphère d'acide carbonique, on constate :

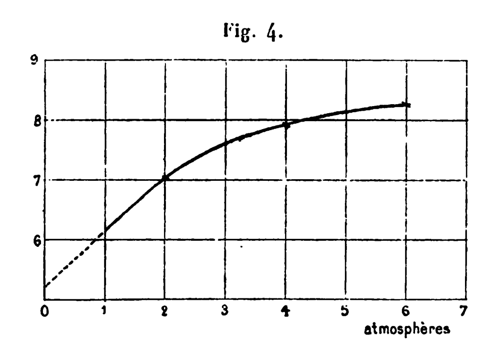
1° Que la décomposition augmente avec la pression de l'acide carbonique, la température restant la même ;

2° A 16°, par exemple, le coefficient de décomposition du sel double, mesuré par la quantité d'acide sulfurique titré nécessaire pour neutraliser la somme des carbonates en solution, a les valeurs suivantes aux pressions indiquées :

1 atmosphère.......	6,25 (moyenne de sept déterminations, concordantes à moins de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube).
2 atmosphères. ...	7,1 (moyenne de deux déterminations).
4 atmosphères.....	7,95 (moyenne de trois déterminations).
6 atmosphères.....	8,3 (une seule détermination).

La courbe (*fig.* 4) indique la marche du phénomène. On a noté sur la courbe la valeur du coefficient de décomposition du sel double par l'eau dans une atmosphère exempte d'acide carbonique. Ce point se trouve sur le prolongement de la courbe.

Fig. 4.



Dans tous ces cas, les rapports des deux carbonates en solution sont de 1^{mol} de carbonate de magnésie CO^3Mg sous forme de bicarbonate et de 1^{mol} de bicarbonate de potasse.

3° Inversement, si l'on traite 1^{mol} de carbonate de magnésie en solution dans l'acide carbonique par 1^{mol} de bicarbonate de potasse, de manière que la somme des carbonates en solution exige plus de $6^{cc},25$ d'acide sulfurique titré pour la neutralisation, il se dégage de l'acide carbonique; du sel double se forme, jusqu'à cette limite de $6^{cc},25$.

4° Si, dans l'expérience précédente, on empêche l'acide

carbonique de s'éliminer après avoir toutefois purgé l'air de l'appareil, on voit la pression monter à 2^{atm}, 3^{atm}, 4^{atm}, suivant la richesse primitive des solutions, et, l'équilibre une fois établi, le titre alcalimétrique du liquide filtré est le même que celui qu'on obtient en décomposant le sel double dans l'eau à la même température, et en présence d'acide carbonique à la même pression.

B. *Variation de la limite de la réaction avec l'excès de l'un des bicarbonates.* — Lorsqu'on augmente la proportion de l'un des bicarbonates, on voit, l'équilibre étant établi, la quantité de l'autre diminuer suivant une certaine loi que j'indique plus loin. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau ci-contre. Chacun des chiffres est la moyenne de deux ou trois déterminations concordantes; température, 16° à 17°.

La deuxième colonne donne la quantité d'acide sulfurique total qu'il faut pour neutraliser la somme des carbonates en solution dans 10^{cc} du liquide filtré.

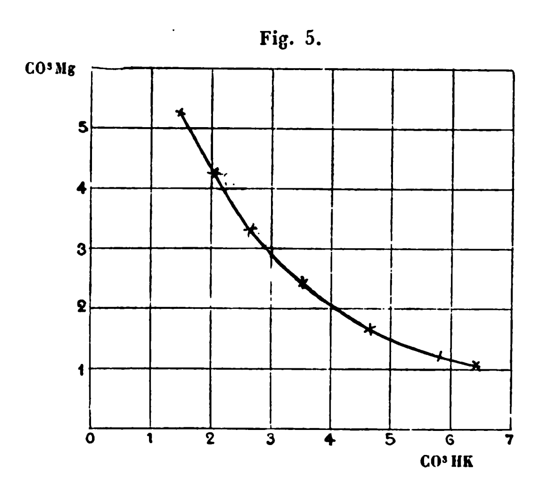
Dans la troisième colonne se trouve, en centimètres cubes, la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le carbonate de magnésie en solution sous forme de bicarbonate. Les chiffres obtenus sont déduits de dosages de la magnésie à l'état de pyrophosphate de magnésie. Chaque centimètre cube d'acide sulfurique équivaut à une demi-molécule de carbonate de magnésie.

Enfin, la quatrième colonne indique de même la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser le bicarbonate de potasse. Les chiffres résultent de la différence entre ceux de la première colonne et de la deuxième colonne. Ils représentent le nombre de molécules de bicarbonate de potasse en solution.

I.	SO^4H^2 total. II.	CO^3Mg. III.	CO^3HK. IV.
1.	6,65	5,12	1,53
2.	6,37	4,26	2,11
3.	6,025	3,25	2,775
4.	6,0	2,4	3,6
5.	6,40	1,77	4,63
6.	7,05	1,2	5,85
7.	7,35	1,00	6,35

En portant les quantités d'acide sulfurique nécessaires pour neutraliser le bicarbonate de potasse sur l'axe des x et celles qu'il faut pour neutraliser le carbonate de magnésie sur l'axe des y et traçant la marche du phénomène, on obtient la courbe représentée dans la *fig.* 5.

Fig. 5.



Ayant remarqué que, d'après cette courbe, les quantités d'acide sulfurique nécessaires pour neutraliser le carbonate de potasse décroissant comme la suite des nombres, les carrés des quantités d'acide sulfurique qu'il faut pour neutraliser le carbonate de magnésie augmentent sensible-

ment comme les puissances successives de 2, j'ai pu calculer la formule de la courbe

$$y = \sqrt{2^{\alpha - x}},$$

x étant l'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le bicarbonate de potasse, y la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le carbonate de magnésie, α une constante. J'ai déterminé α à l'aide des données 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Pour cela, plaçant l'équation

$$y = \sqrt{2^{\alpha - x}}$$

sous la forme

$$2 \log y = \log 2 \times \alpha - \log 2 \times x,$$

j'ai remplacé x et y par leurs valeurs et obtenu ainsi sept équations. En les additionnant membre à membre et tirant la valeur de α de la somme de ces équations, j'ai trouvé

$$\alpha = 6,25.$$

Le Tableau suivant permet de comparer les résultats des expériences citées plus haut et ceux que donne le calcul.

		CO^3Mg	
	CO^3HK.	trouvé.	calculé.
I.	II.	III.	IV.
1............	1,53	5,12	5,13
2............	2,11	4,26	4,20
3............	2,775	3,25	3,33
4............	3,6	2,4	2,5
5............	4,63	1,77	1,75
6............	5,85	1,2	1,15
7............	6,35	1,00	0,97

On remarque que :

1° La constante $\alpha = 6,25$ se confond, à peu de chose

près, avec le coefficient de décomposition du sel double qui est 6,25 à 16° et 6,3 à 17°.

2° Lorsqu'on fait $x = 6,25$, $y = 1$.

3° La somme des bicarbonates qui peuvent rester en solution, à la température de 16°-17° et en présence d'acide carbonique à la pression atmosphérique, atteint un minimum $= 6$, quand il faut autant d'acide sulfurique pour neutraliser CO^3Mg qu'il en faut pour neutraliser CO^3HK, c'est-à-dire quand il y a même nombre de molécules des deux carbonates neutres en solution dans l'eau chargée d'acide carbonique. Pourtant le sel double résulte de la combinaison directe de 1^{mol} de carbonate de magnésie, qui exige 2^{cc} d'acide sulfurique pour la neutralisation, et de 1^{mol} de bicarbonate de potasse qui n'exige que 1^{cc} d'acide sulfurique pour la neutralisation.

4° La courbe étant très plate, ce minimum se maintient en apparence assez longtemps, si bien qu'une molécule de l'un des carbonates paraît simplement en déplacer une de l'autre. J'ai cru pendant quelque temps que telle était la loi du phénomène, et j'ai été amené par ce fait à multiplier considérablement le nombre des expériences.

5° x croissant toujours, y tend vers zéro. L'expérience, aussi loin qu'elle a pu être menée, justifie cette déduction de la formule. M. Lemoine, dans ses belles recherches sur l'acide iodhydrique, pense que, lorsqu'on augmente indéfiniment la quantité d'hydrogène dans un mélange de ce gaz avec l'acide iodhydrique, on ne diminue pas indéfiniment la fraction d'acide iodhydrique décomposé. Mais M. Berthelot a déjà fait remarquer que cette conclusion était peu vraisemblable.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA LIMITE DE LA VITESSE QUE PREND UN GAZ QUAND IL PASSE D'UNE PRESSION A UNE AUTRE PLUS FAIBLE;

PAR G.-A. HIRN.

Mon but, dans ces expériences, a été de chercher si un gaz qui, sous une pression constante P_0, s'écoule d'un réservoir dans un autre où sa pression constante aussi est $P_1 < P_0$, prend une vitesse indéfiniment croissante à mesure qu'on réduit P_1, ou s'il existe une vitesse limite qui est atteinte quand on fait $P_1 = 0$.

Bien que la plupart des lecteurs de ces *Annales* connaissent les diverses équations par lesquelles on a essayé de représenter le mouvement des fluides élastiques ou non élastiques, je dois pourtant rappeler très brièvement, non seulement ces équations en elles-mêmes, mais surtout leur mode de construction. Il me sera ainsi plus facile de montrer l'utilité, je dirais, la nécessité des recherches que je vais décrire.

§ I.

DÉVELOPPEMENT DES ÉQUATIONS GÉNÉRALES.

Pour un fluide non élastique, pour un liquide très peu compressible, s'écoulant par un orifice de section S d'un vase où le niveau est tenu constant à une hauteur H au-dessus du centre de l'orifice, on a les deux équations bien connues

$$V = (m_0)\sqrt{2gH},$$
$$W = (m_0 m_1 S)\sqrt{2gH}.$$

La première désigne la vitesse de la veine au moment de l'écoulement par S; la seconde désigne le volume

écoulé par unité de temps. Les deux facteurs (m_0) et (m_1) sont des nombres jusqu'ici empiriques; le premier est relatif à la réduction que subit la vitesse V par suite des chocs, des frottements internes; le second est relatif à la *contraction* de la veine fluide, à la diminution que subit le diamètre de cette veine comparativement à celui de l'orifice réel. Je n'ai pas besoin de dire que, si l'orifice est pratiqué dans la paroi latérale du vase, on doit implicitement supposer que ce diamètre est très petit par rapport à H; s'il en était autrement, il faudrait tenir compte de la hauteur même du liquide dans les diverses parties de l'orifice.

Ces équations peuvent recevoir une forme plus générale, qui nous conduit aisément à celles qui conviennent aux fluides élastiques. Supposons le liquide renfermé dans un vase fermé, où la pression P_0, exprimée par exemple en kilogrammes par mètre carré, soit tenue constante, et supposons que le liquide, au lieu de s'écouler en plein air, passe dans un autre réservoir où la pression P_1 soit maintenue constante aussi. Soit Δ la densité du liquide ou le poids du mètre cube, en kilogrammes. Il vient par cette modification

$$V = (m_0)\sqrt{\frac{2g(P_0 - P_1)}{\Delta}},$$

$$W = (m_0 m_1 S)\sqrt{\frac{2g(P_0 - P_1)}{\Delta}};$$

car on a visiblement

$$\frac{(P_0 - P_1)}{\Delta} = H,$$

H étant la hauteur qu'il faudrait donner au liquide dans un vase vertical, pour obtenir la pression $(P_0 - P_1)$.

On dit généralement que ces deux équations ne peuvent être correctes, puisqu'elles reposent sur une hypothèse qui ne se réalise pas expérimentalement : celle du *parallé-*

lisme des tranches. C'est là pourtant une assertion absolument inexacte ([1]). Dans un vase où le liquide est tenu à une hauteur constante H, toutes les particules, quelque chemin qu'elles décrivent au sein de la masse, descendent en dernière analyse d'une hauteur réelle H; en désignant par μ le poids de chacune, on a pour le travail mécanique qu'elles exécutent réellement

$$\mu H;$$

et, comme ce travail est dépensé à produire une vitesse V, on a nécessairement pour la force vive représentée par le mouvement

$$\mu H = \frac{\mu V^2}{2g},$$

d'où

$$V = \sqrt{2gH}.$$

Il est clair que si le travail μH était employé *en totalité* à produire la vitesse d'écoulement des particules, cette égalité serait rigoureuse. Toutefois, le déchet de vitesse qui a lieu par suite des résistances internes est très petit, avec des charges modérées, et ne s'élève guère qu'à $1\frac{1}{2}$ pour 100. En ce qui concerne le facteur (m_1) relatif à la contraction de la veine, on peut le faire devenir presque égal à 1, par une construction convenable des ajutages, en imitant, dans la coupe de ceux-ci, la forme de la veine qui s'échappe d'un orifice à minces parois. Pour le cas de l'eau, par exemple, s'écoulant sous des charges variant de 1^m à 10^m, on arrive aisément à obtenir $(m_0 m_1) = 0,985$, de sorte que l'équation

$$W = 0,985 S \sqrt{2gH}$$

([1]) Voir : *Explication d'un paradoxe apparent d'Hydrodynamique*, par G.-A. Hirn; 1881. Paris, Gauthier-Villars.

n'est pas, comme on l'entend dire souvent, *théoriquement inexacte*, d'une part, et empirique d'autre part.

Ces deux équations, à ma connaissance, n'ont point encore été soumises à des épreuves rigoureuses pour de très grandes charges. Il est bien probable qu'elles cessent d'être même approximatives quand la charge est telle que le liquide est en quelque sorte pulvérisé et désagrégé.

Pour étendre ces équations au cas des fluides élastiques, au cas de l'écoulement des gaz très éloignés de leur point de liquéfaction, il est nécessaire d'y introduire des modifications notables.

Les équations par lesquelles on a essayé de traduire les phénomènes de l'écoulement des gaz sont de deux espèces: 1° dans les unes, on ne tient pas compte de ce qui se passe dans le gaz même, au moment où il tombe de la pression P_0 à P_1; 2° dans les autres plus récentes, on tient compte du travail de la détente. On verra bientôt que c'est avec raison que j'insiste sur cette distinction. Occupons-nous d'abord de la première espèce.

Quand il s'agit d'un liquide, la densité Δ peut être regardée comme sensiblement constante, quelle que soit la pression P_0; ou du moins la variabilité réelle de Δ est tellement petite qu'elle n'intervient que d'une façon insensible dans les résultats dynamiques dus à la différence $(P_0 - P_1)$. Il n'en est nullement ainsi pour un gaz proprement dit (vapeur très éloignée de son point de saturation). Quelque petite que soit la différence des deux pressions P_0, P_1, quand le gaz passe d'un réservoir dans l'autre, le volume s'accroît par la diminution de pression, et le poids de l'unité de volume, ou δ, diminue nécessairement. Pour les gaz qui obéissent (du moins sensiblement) à la loi de Mariotte et Gay-Lussac, on a, comme on sait,

$$\delta = \Delta \left(\frac{P_1}{P_0}\right) \frac{(1 + at_0)}{(1 + at_1)},$$

t_0, t_1 étant les températures répondant à P_0 et à P_1.

Si nous désignons par Δ_0 la densité du gaz à 0° et à $0^m,76 = B$, on a plus simplement encore

$$\delta = \Delta_0 \left(\frac{P_1}{B}\right) \frac{1}{(1+at_1)}.$$

Il est évident maintenant que c'est cette densité moindre que nous devons introduire dans notre équation de vitesse, puisque c'est à elle que répond la vitesse *maxima* du gaz détendu de P_0 à P_1. Il vient ainsi, pour l'équation de vitesse,

$$V = (m_0)\sqrt{\frac{2g(P_0 - P_1)}{\Delta_0\left(\frac{P_1}{B}\right)\frac{1}{(1+at_1)}}} = (m_0)\sqrt{\frac{2gB}{\Delta_0}(1+at_1)\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right) - 1\right]}.$$

Pour avoir le volume écoulé répondant, non au *gaz détendu*, mais au gaz à l'état initial, il est clair que nous devons multiplier cette vitesse par la section $(m_1 S)$ et par le rapport $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)\frac{(1+at_0)}{(1+at_1)}$. Il vient ainsi

$$W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)\frac{(1+at_0)}{(1+at_1)}\sqrt{2g\left(\frac{B}{\Delta_0}\right)(1+at_1)\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right) - 1\right]}.$$

Dans ces deux équations, la valeur de t_1 est pour le moment inconnue ou indéterminée. Sa détermination présente un caractère problématique dans toutes les recherches théoriques ou expérimentales qui touchent aux gaz. — Lorsqu'on admet que, pendant son passage de P_0 à P_1, le gaz ne reçoit ni ne perd de chaleur extérieurement, la température due alors à la seule action de la détente est donnée par l'équation bien connue

$$(1+at_1) = (1+at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{1-\frac{c_v}{c_p}},$$

ou

$$T_1 = T_0 \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma},$$

c_p désignant la capacité à pression constante et c_v celle à volume constant. — Il vient de la sorte

$$(A)\qquad V = (m_0)\sqrt{2g\left(\frac{B_a}{\Delta}\right)(1+at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]},$$

$$(B)\quad W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}\sqrt{\frac{2gB_a}{\Delta}(1+at_0)\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\gamma}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}.$$

Ces équations peuvent encore recevoir une autre forme. On a, en effet,

$$(c_p - c_v) = \frac{B_a}{\Delta E T_a},$$

E désignant l'équivalent mécanique de la chaleur (soit environ 425^{kgm}), et T_a la température absolue à laquelle répond Δ, et qui n'est autre que $T_a = \frac{1}{a}$. Nous tirons de là, toutes réductions faites,

$$(A')\qquad V = (m_0)\sqrt{2gE(c_p - c_v)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right](1+at_0)}$$

$$(B')\quad W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{1-\frac{1}{2}\gamma}\cdot\sqrt{2gE(c_p - c_v)\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right](1+at_0)}$$

Nous discuterons ces deux équations, en même temps que celles de la seconde espèce, dont nous allons d'abord nous occuper.

L'équation type de cette espèce est due, paraît-il, à Weisbach, dont elle porte le nom. Elle est de la forme

$$(C)\qquad V = (m_0)\sqrt{2gEc_pT_0\left[1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\right]}.$$

V est la vitesse *maxima* de la veine fluide là où la pression est tombée à P_1, et T_0 la température initiale absolue. Pour avoir le volume débité, mais mesuré à la pression et à la température initiales, il nous suffit de multiplier le radical par $(m_0 m_1 S)$ et par $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}$, d'où il résulte

$$W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}\sqrt{2gEc_pT_0\left[1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\right]},$$

ou bien

$$\text{D)} \quad W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}\sqrt{2gEc_p 272,85(1+at_0)\left[1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\right]},$$

en remarquant qu'on a

$$T_0 = (272^\circ,85 + t_0),$$

et en divisant par 272°,85 cette valeur.

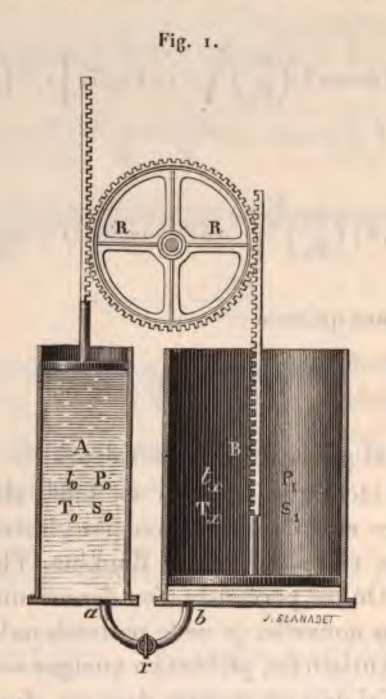
Quoique identique toujours au fond, elle a reçu diverses formes et a été démontrée par plusieurs analystes et physiciens célèbres : Joule, Rankine, Thomson, Zeuner, etc. — On me permettra d'en donner une démonstration, non pas nouvelle, je ne le prétends nullement, mais d'une forme originale, parlant en quelque sorte aux yeux, à laquelle j'ai déjà eu recours dans ces *Annales* mêmes, au sujet d'un théorème sur la vapeur (1).

---

(1) *Mémoire sur la Thermodynamique* (*Recherches expérimentales et analytiques sur la dilatation et sur la capacité calorifique de quelques liquides très volatils à des températures élevées*); par G.-A. Hirn. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, 4e série, 1867; et, en tirage à part, chez M. Gauthier-Villars, à Paris.

Concevons (*fig.* 1) deux cylindres de sections S_0 et $S_1 > S_0$ fermés par le bas, mais mis en communication à volonté à l'aide du tube à robinet *ab*. Dans ces cylindres se meuvent deux pistons hermétiques, sans frottement, solidaires l'un de l'autre par une roue dentée intermédiaire RR et équilibrés entre eux. Le robinet *r* étant

Fig. 1.



fermé, supposons le cylindre A rempli d'un gaz comprimé à la pression P_0. Le piston de B étant alors au bas de sa course (je suppose tous les espaces perdus comme négligeables, ou, ce qui est plus réalisable, je suppose ceux de B remplis à l'avance du même gaz détendu à la pression P_1), si nous entr'ouvrons le robinet, de telle sorte que le gaz de A passe peu à peu en B, le piston de A descendra

et celui de B montera précisément autant; par la construction même de l'appareil il n'y aura absolument aucun travail externe produit. J'ai démontré que, dans ces conditions, et si l'on suppose les parois des cylindres absolument imperméables à la chaleur, on a d'un bout à l'autre de la course des pistons $P_1 = P_0\left(\frac{S_0}{S_1}\right)$, d'où $P_1 = P_0\left(\frac{W_0}{W_1}\right)$ et $P_1 W_1 = P_0 W_0$.

J'ai montré que cette égalité existe non seulement pour un gaz, mais même pour n'importe quelle vapeur saturée, mais sèche; que toutefois, pour la rendre tout à fait correcte, il faut écrire

$$P_1(W_1 - \Psi) = P_0(W_0 - \Psi),$$

Ψ étant le volume atomique total, ou le volume *immuable* occupé par la matière qui constitue le gaz ou la vapeur. Cette proposition a cela de particulier, qu'il n'y a nullement à s'occuper de la température initiale et finale du fluide élastique, pourvu qu'il soit admis à l'avance que l'égalité indiquée n'existe que quand toutes les vitesses de translation des particules passant d'un cylindre dans l'autre ont été annulées en frottements et ont donné lieu à la quantité de chaleur que représentait leur force vive.

Cette condition, que j'ai toujours posée implicitement dans mes travaux précédents, est essentielle. Dans le canal *ab* où le gaz prend peu à peu une vitesse croissante jusqu'à celle qui est due à la chute de pression $P_0 \equiv P_1$, et où par conséquent il s'opère une détente, il se produit aussi un refroidissement d'autant plus grand que le rapport de P_0 à P_1 l'est plus. Ce refroidissement disparaîtrait complètement avec un gaz parfait, quand les molécules sont revenues au repos, c'est-à-dire que la température en B serait exactement ce qu'elle est en A. Mais avec les gaz les plus éloignés de leur point de liquéfaction, il n'en est pas ainsi, parce que l'attraction moléculaire n'y est pas absolument nulle et que, par suite de l'écartement des

parties après la détente, il se fait un travail interne définitif qui coûte une certaine quantité de chaleur. — Le côté singulier, presque paradoxal, du théorème

$$P_1(W_1 - \Psi) = P_0(W_0 - \Psi),$$

c'est qu'il est valable malgré cet abaissement de température, considérable pour les vapeurs saturées, mais toujours appréciable même pour les gaz les plus éloignés de leur point de saturation.

Avec l'appareil que j'ai décrit, et dans les conditions que j'ai précisées, il n'y aurait rien à conclure quant à la vitesse maxima du gaz au moment où il passe de A en B. Mais supposons que les parties de B, au lieu d'être absolument imperméables à la chaleur, soient au contraire de bons conducteurs, et supposons qu'elles soient tenues précisément à la température *minima* que possède le gaz quand il a acquis sa plus grande vitesse; température indéterminée d'ailleurs pour le moment et que nous désignerons par t_x, ou

$$T_x = (272,85 + t_x).$$

Que va-t-il se passer quand nous ouvrirons *partiellement* le robinet r? — Les particules du gaz qui se précipitent de A en B, avec une vitesse dont le *maximum* V se trouvera évidemment à l'étranglement r, perdront peu à peu cette vitesse en B et tendront à reprendre leur température initiale t_0; mais, comme les parois sont conductrices de la chaleur et sont tenues à la température t_1, le gaz se refroidira et sa pression, au lieu d'être, comme dans la première expérience, P_1, deviendra

$$P_x = P_1\left(\frac{1 + at_x}{1 + at_0}\right) = P_1\left(\frac{T_x}{T_0}\right),$$

puisque le volume à chaque instant offert est le même que précédemment. Pour empêcher la pression en A de diminuer, pour la forcer à rester $P_0 = \text{const.}$, il faudra donc charger le piston de A d'un certain poids π, afin de main-

tenir l'équilibre réciproque pendant la marche des pistons. Ce poids, ainsi que nos diverses indéterminées, est facile à trouver, si l'on part de la supposition que nous avons déjà faite une fois, à savoir : que le gaz, en traversant le tube de jonction *ab*, ne reçoit ni ne perd de chaleur extérieurement. — Occupons-nous d'abord de la charge π. Puisque P désigne la pression par unité de surface, la pression totale sur nos pistons sera :

1° En A, $P_0 S_0$;

2° En B, dans un cas $P_1 S_1$ et dans l'autre cas $P_x S_1$.

La différence

$$(P_1 S_1 - P_x S_1)$$

est évidemment la valeur de notre poids à placer sur le piston de A pour maintenir P_0 constant. Mais, puisque T_1 (ou $272°,85 + t_1$) est la température que prend le gaz par sa détente et que nous supposons maintenue en B, on a

$$P_x = P_1 \left(\frac{1 + at_x}{1 + at_0}\right) = P_1 \left(\frac{T_x}{T_0}\right);$$

D'autre part, pour $t_0 =$ const., nous avons

$$P_1 S_1 = P_0 S_0.$$

Il vient donc

$$\pi = P_0 S_0 \left[1 - \frac{(1 + at_x)}{(1 + at_0)}\right] = P_0 S_0 \left[1 - \left(\frac{T_x}{T_0}\right)\right].$$

Si nous désignons par H la course totale et égale de part et d'autre des pistons, il est clair que

$$\pi H = P_0 S_0 H \left[1 - \frac{(1 + at_x)}{(1 + at_0)}\right] = P_0 S_0 H \left[1 - \left(\frac{T_x}{T_0}\right)\right]$$

sera la valeur du travail externe exécuté dans ces conditions par le piston de A. Mais HS_0 n'est autre chose que le volume initial de gaz en A; admettons, pour simplifier, que ce volume soit précisément celui de l'unité de poids, ou le *volume spécifique* du gaz à P_0 et à T_0. Posons en conséquence

$$HS_0 = W_0.$$

Il en résulte

$$\pi H = P_0 W_0 \left[1 - \left(\frac{T_x}{T_0} \right) \right].$$

En désignant par W_a le volume spécifique du gaz à 0° ou $T_a = 272°,85$ et à $P_a = 10\,333^{kgr}$, on a, comme on sait,

$$\frac{P_0 W_0}{T_0} = \frac{P_a W_a}{T_a}.$$

On a donc, sous forme tout à fait générale, pour le travail externe dépensé par le piston de A,

$$\pi H = F_e = \left(\frac{P_a W_a}{T_a} \right) T_0 \left[1 - \left(\frac{T_x}{T_0} \right) \right].$$

L'abaissement de température de T_0 à T_x nous est donné par l'équation $\left(\frac{T_x}{T_0} \right) = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}}$, et nous pouvons par suite substituer cette valeur à $\left(\frac{T_x}{T_0} \right)$. Il en résulte

$$F_e = \left(\frac{P_a W_a}{T_a} \right) T_0 \left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{1 - \frac{c_v}{c_p}} \right].$$

Le travail que représente la détente du gaz passant de P_0 à P_x a pour expression générale

$$\int_{W_0}^{W_1} P\, dW = P_0 W_0 \frac{c_v}{(c_p - c_v)} \left[1 - \left(\frac{W_0}{W_x} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \right]$$

$$= P_0 W_0 \frac{c_v}{(c_p - c_v)} \left[1 - \left(\frac{P_x}{P_0} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \right];$$

ici aussi, nous pouvons remplacer $P_0 W_0$ par $\left(\frac{P_a W_a}{T_a} \right) T_0$, et il en résulte

$$F_i = \left(\frac{P_a W_a}{T_a} \right) T_0 \frac{c_v}{(c_p - c_v)} \left[1 - \left(\frac{P_x}{P_0} \right)^{1 - \frac{c_v}{c_p}} \right].$$

Il est clair que c'est la somme $(F_e + F_i)$ de travail dépensé qui donne lieu à la somme de force vive $\frac{1^{kgm}}{g} \cdot V^2$ que représente la vitesse maxima V du gaz en r, vitesse qui, en s'annulant en frottements, donne ensuite lieu à la chaleur que nous sommes obligés de soustraire aux parois de B pour maintenir la température t_x. Et l'on a, par cette considération,

$$\frac{V^2}{2g} = \left(\frac{P_a W_a}{T_a}\right) T_0 \frac{c_v}{(c_p - c_v)} \left[1 - \left(\frac{P_x}{P_0}\right)^{1 - \frac{c_v}{c_p}}\right].$$

Le terme $(c_p - c_v)$ peut être remplacé par un autre plus simple. On a en effet

$$\left(c_p - \frac{P_a W_a}{ET_a}\right) = c_v, \quad \text{d'où} \quad E(c_p - c_v) = \frac{P_a W_a}{T_a};$$

en substituant cette valeur dans l'équation de vitesse, elle devient en définitive, comme nous l'avons vu ci-dessus,

$$\text{(C)} \qquad V = \sqrt{2gEc_p T_0 \left[1 - \left(\frac{P_x}{P_0}\right)^{1 - \frac{c_v}{c_p}}\right]},$$

V étant la vitesse du gaz dû à la chute de la pression P_0 à la pression P_x. J'écrirai désormais P_1 pour celle-ci, puisque c'est toujours la pression qui est donnée, et non pas le volume spécifique, comme nous l'avons admis implicitement par la construction de notre appareil de démonstration. — En multipliant le radical par $(m_0 m_1 S)$ ou par la valeur effective de l'orifice, nous avons le volume de gaz débité par unité de temps et pris à la contre-pression P_1, ainsi qu'à la température T_1 qui répond à la détente $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$. Pour ramener ce volume à la densité du gaz, pour avoir le volume de gaz mesuré à la température T_0 et à la pression P_0, il suffit de multiplier par le rapport $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$ élevé à la puissance

$\frac{c_v}{c_p}$. On arrive ainsi à

$$W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}} \sqrt{2g E c_p T_0 \left[1 - \left(\frac{P_x}{P_0}\right)^{1-\frac{c_v}{c_p}}\right]}.$$

Les lecteurs de ces *Annales* voudront bien me pardonner les détails minutieux dans lesquels je suis entré, afin de rendre claire et élémentaire la démonstration de l'équation (C). Nous allons voir bientôt que les équations (C), (D), plus encore que (A), (B), reçoivent un démenti formel de l'expérience, et ceci dérive indubitablement de ce que, dans les unes comme dans les autres, il se trouve quelque défaut caché dans les raisonnements sur lesquels elles ont été édifiées. Il m'a donc semblé utile de rendre aussi spécieuse, aussi solide *en apparence* que possible, la démonstration de celles qui semblent les plus rationnelles.

Si nous comparons les deux espèces (A), (B) et (C), (D), nous trouvons entre elles à la fois une ressemblance et une dissemblance capitales.

1° En différentiant (B) et (D), après avoir écrit $\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = \rho$ et avoir rendu ce rapport ρ variable, nous trouvons, en égalant $\frac{dw}{d\rho}$ à zéro,

$$\rho_{(B)} = \frac{1-\gamma}{2-\gamma} \quad \text{et} \quad \rho_{(D)} = \left[\frac{2(1-\gamma)}{2-\gamma}\right]^{\frac{1}{\gamma}}.$$

Il suit de là qu'il devrait exister une valeur de ρ donnant un volume *maximum*, pour une même charge P_0 et une contre-pression P variable.

Les deux équations (B) et (D) donnent $W = 0$ pour $P_1 = 0$.

2° En laissant P_0 constant dans (A) et dans (C), et en faisant diminuer P_1 ou la contre-pression, nous trouvons

que, tandis que les vitesses données par (A) vont en croissant continuellement de o jusqu'à ∞ pour des valeurs de P variant de P_0 jusqu'à o, l'équation (C) donne au contraire des vitesses qui convergent vers une limite, atteinte quand $P = 0$, c'est-à-dire quand le gaz se jette dans un espace où la raréfaction est complète (ce qui est d'ailleurs irréalisable, absolument parlant), la vitesse limite est

$$V = \sqrt{2gEc_pT}.$$

Pour l'air atmosphérique, on trouve ainsi, avec les données que j'indiquerai tout à l'heure,

$$V = 735^{m}.$$

Nous disposons donc maintenant de deux moyens expérimentaux précieux pour juger la validité de nos deux systèmes d'équations.

Existe-t-il un *maximum,* pour le volume d'un gaz s'écoulant d'un réservoir à charge constante dans un autre dont on fait varier à volonté la contre-pression?

Existe-t-il une vitesse limite vers laquelle converge la vitesse d'écoulement, à mesure que la contre-pression diminue ?

Telles sont les deux questions auxquelles j'ai cherché à répondre expérimentalement, avec l'exactitude, ou tout au moins avec l'approximation qu'on est aujourd'hui en droit d'attendre.

§ II.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL D'EXPÉRIMENTATION.

La *fig.* 1, *Pl. II,* fait comprendre presque sans autre description l'appareil auquel j'ai eu recours.

GGGG, gazomètre de zinc, aussi cylindrique que possible, de $0^{m^2},35235$ de section, servant à mesurer la dépense de gaz par seconde.

CCCC, cadre de bois entourant à la fois le gazomètre, la citerne DDDD, et le bâti sur lequel pose cette citerne. La traverse supérieure CC est fixée solidement à une croix de bois qui pose d'aplomb sur le fond du gazomètre. — La traverse inférieure porte à son milieu un crochet auquel est suspendu un plateau de balance. Par cette disposition, la cloche étant complètement remplie de gaz et le plateau étant chargé convenablement, le centre de gravité est amené assez bas sur l'axe du cylindre pour que tout le système flotte sur l'eau de la citerne sans se pencher, et le gazomètre peut se mouvoir sans aucun frottement. Les deux côtés verticaux du cadre CCCC passent simplement entre deux fourches fixées au bâti, pour éviter que la cloche tourne sur elle-même.

ffff, fil attaché par l'une de ses extrémités au milieu de la traverse CC, passant par-dessus des poulies convenablement placées et portant à l'autre extrémité une règle légère de bois se mouvant verticalement entre des guides. La gorge de la première poulie sur laquelle passe le fil se trouve sur la verticale du point d'attache de ce fil, et c'est de fait lui qui maintient l'axe de la cloche sur une même verticale pendant l'abaissement.

En face de la règle plate est fixé un électro-aimant dont l'armature mobile est munie d'un poinçon de laiton qui peut frapper sur la bande de papier préparée au blanc de zinc qui recouvre la règle. — Le courant intermittent qui traverse la bobine d'induction de l'électro-aimant est réglé par les battements d'un pendule à poids très lourd. — Cette méthode de pointage a été employée maintes fois déjà ; je n'entre donc dans aucun détail. Elle permettait d'obtenir pendant la descente du gazomètre des points séparés par des intervalles de temps parfaitement égaux et de déterminer ainsi exactement la vitesse de marche du gazomètre, disons, le volume écoulé par unité de temps.

RRRR, réservoir hermétique d'environ 250^{lit} de capa-

cité, où l'on raréfiait le gaz aussi complètement qu'il était possible, à l'aide d'une trompe à eau. Ce réservoir était en rapport avec la cuvette UU, à très grande surface, d'un manomètre à mercure dont la branche ascendante de cristal avait $0^m,225$ de diamètre. Sur le mercure de cette colonne posait un flotteur qui, à l'aide d'un fil passant sur une poulie légère, était équilibré avec une règle plate HH, recouverte aussi d'un papier préparé. L'électro-aimant, fixé en face de cette règle, était actionné par le même courant que celui de la règle du gazomètre. Pendant la marche du mercure du manomètre, on obtenait ainsi des points frappés exactement en même temps que ceux du pointeur du gazomètre, et l'on avait la pression correspondant à chaque position du gazomètre, disons, à chaque volume de gaz écoulé de GGGG en RRRR. — Pendant qu'on raréfiait, le gaz, dans ce réservoir, était séparé du gazomètre par une soupape autoclave de caoutchouc, qu'on pouvait, au moment voulu, soulever instantanément. — Le gaz sortant du gazomètre pour arriver au réservoir à raréfaction traversait quatre cylindres de 1^m de hauteur et de $0^m,2$ de diamètre, en communication les uns avec les autres et remplis de fragments de chaux vive. Il était ainsi presque absolument desséché.

Entre le réservoir RRRR et la soupape autoclave se trouvait l'orifice, d'espèce déterminée, que traversait le gaz en se précipitant dans le vide relatif. A peine ai-je besoin de dire que la section de cet orifice était toujours relativement petite par rapport à celle de tous les conduits partant du gazomètre, de sorte que la perte de vitesse dans ceux-ci était négligeable. De plus, par la construction même de l'appareil, on n'avait pas à s'occuper de cette petite perte. La pression du gaz était, en effet, mesurée à l'aide d'un manomètre à colonne d'eau, dans la poche supérieure, très spacieuse, de la soupape autoclave, et non dans le gazomètre même.

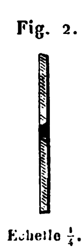
§ III.

CONDUITE DES EXPÉRIENCES.

Toutes les expériences ont été faites sur l'air atmosphérique pris à la pression barométrique (B) augmentée de la charge (h) du gazomètre. — Les orifices soumis à l'expérience sont au nombre de cinq :

1° Deux à minces parois (*fig.* 2), percés dans des

Fig. 2.

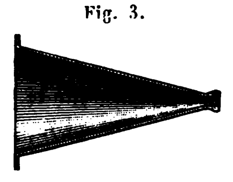


Échelle $\frac{1}{4}$.

plaques de cuivre de $0^m,003$ d'épaisseur, mais amincies en cône très obtus, là où l'orifice était pratiqué, de telle sorte que le cuivre y avait à peine $0^m,001$ d'épaisseur;

2° Un orifice conique convergent (*fig.* 3), dont la génératrice faisait un angle de 13° avec l'axe;

Fig. 3.



Échelle $\frac{1}{4}$.

3° Un orifice conique convergent aussi (*fig.* 4), mais avec un angle de 9° seulement;

4° Enfin, un orifice cylindrique (de cristal) précédé

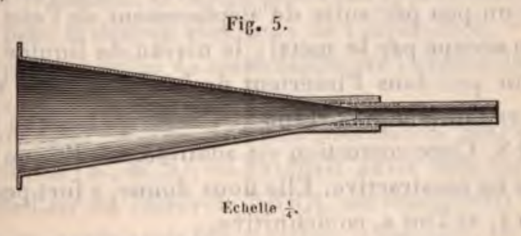
Fig. 4.



Échelle $\frac{1}{4}$.

d'un cône convergent de fer-blanc de 9° d'ouverture (*fig.* 5).

Fig. 5.



Échelle $\frac{1}{4}$.

Dans tous les cinq cas, la première expérience avait pour objet la détermination pratique de la section effective, autrement dit de $(m_0 m_1 S)$, (m_0) et (m_1) étant implicitement supposés peu variables (ce qui est à discuter).

A cet effet, on enlevait la fermeture d'un orifice de très grande section pratiqué au fond supérieur du réservoir RRRR; puis, le plateau étant convenablement chargé et le gazomètre rempli d'air, on comptait, avec le pointeur électrique, le temps qu'il fallait à la cloche pour descendre d'une certaine hauteur H sous cette charge, à bien peu près constante et exactement mesurée. Soient S la section du gazomètre, N le nombre de battements du pendule, D la durée d'une oscillation (on avait $D = 1^s,355$), on a pour le volume débité par seconde

$$\frac{H \cdot S}{D \cdot N} = W_b.$$

Ce nombre réclame deux corrections. — D'une part, l'air de la cloche étant à fort peu près saturé de vapeur d'eau et τ étant la tension de la vapeur à la température où se trouvait le gaz, B la pression barométrique et h la charge du gazomètre exprimée en mercure, on a

$$W = W_b \frac{(B + h - \tau)}{(B + h)};$$

cette correction réduit un peu le volume d'air sec débité réellement. D'autre part, à mesure que le gazomètre s'abaisse dans la citerne, la charge manométrique diminue un peu par suite du déplacement de l'eau par le volume occupé par le métal; le niveau du liquide s'élève donc un peu dans l'intérieur de la cloche et le volume débité est un peu plus grand que celui qu'indique le produit H·S. Cette correction est additive, tandis que la précédente est soustractive. Elle nous donne, à fort peu près, 1,00114, et l'on a, en définitive,

$$W = \frac{H \cdot S}{D \cdot N}\left(\frac{B + h - \tau}{B + h}\right) 1{,}00114.$$

En admettant que l'une ou l'autre des équations (B) ou (D) soit correcte et en posant

$$W_{(B)} = \frac{H \cdot S}{D \cdot N}\left(\frac{B + h - \tau}{B + h}\right) 1{,}00114$$

$$= (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}} \sqrt{2g\left(\frac{B}{\Delta}\right)(1 + at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{1-\frac{c_v}{c_p}}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right) - 1\right]},$$

$$W_{(D)} = \frac{H \cdot S}{D \cdot N}\left(\frac{B + h - \tau}{B + h}\right) 1{,}00114$$

$$= (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}} \sqrt{2gEc_p\, 272{,}85(1 + at_0)\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}}\right]},$$

il est clair que nous pourrons déterminer la valeur de $(m_0 m_1 S)$.

Nous verrons bientôt que, pour de très grandes différences entre P_0 et P_1, le mot *correct* ne peut plus être employé. Il n'en est pas ainsi pour de petites différences. Dans un travail très développé que l'Académie de Belgique m'a fait l'honneur d'insérer dans ses *Mémoires,* et qui vient de paraître ([1]), on peut voir que, pour des charges qui, traduites en colonnes d'eau, ne diffèrent entre elles que de $0^m,5$, la charge répondant à P_1 étant la pression barométrique ou environ $10^m,3$, l'équation (B) donne des résultats presque identiques à ceux de l'équation de Weisbach, et concordant aussi approximativement qu'on peut le désirer avec ceux de l'expérience. — C'est, au surplus, ce qu'on va reconnaître par l'exposé des expériences de ce Mémoire lui-même.

Ayant déterminé les éléments nécessaires pour calculer la valeur de $(m_0 m_1 S)$, on raréfiait aussi bien qu'il était possible l'air du réservoir RRRR, on remplissait le gazomètre, et, après avoir fait marcher le pendule, on ouvrait subitement la soupape autoclave; quand la cloche était arrivée au bas de sa course, on fermait la soupape pour remplir encore une fois, puis on laissait affluer l'air en RRRR jusqu'à ce que la contre-pression fût devenue égale à celle du gazomètre. — J'entrerai tout à l'heure dans les détails nécessaires, mais je commence d'abord par indiquer la détermination de chaque orifice.

([1]) *Recherches expérimentales et analytiques sur les lois de l'écoulement et du choc des gaz en fonction de la température; Conséquences physiques et philosophiques qui découlent de ces expériences;* suivies des *Réflexions générales au sujet des Rapports des MM. les Commissaires examinateurs de ce Mémoire;* présentées à la classe des Sciences de l'*Académie royale de Belgique*, dans sa séance du 11 octobre 1884, et publiées dans ses Mémoires, t. XLVI, 1886. — Ce travail se trouve, tiré à part, à la Librairie Gauthier-Villars, à Paris.

§ IV.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES POUR LA DÉTERMINATION DES ORIFICES EFFECTIFS.

I. — ORIFICE A MINCES PAROIS, DE $0^m,00400$ DE DIAMÈTRE.

Première expérience.

		En colonne d'eau.
Hauteur du baromètre.......	$B_m = 0^m,7545$,	$B_e = 10^m,258$,
Charge en excès du gazomètre.	$h_m = 0^m,0093$,	$h_e = 0^m,127$,
Température du gazomètre..	$t_g = 8^\circ,6$,	
Tension correspondante de la vapeur d'eau.............	$\tau = 0^m,0083$,	
Abaissement du gazomètre...	$H = 0^m,515$,	
Durée de l'abaissement......	$N \cdot 1^s,355 = 376 \cdot 1^s,355 = 509^s,48$.	

Avec ces données, nous avons

$$W = \frac{0,515 \cdot 035235}{509,48} \left(\frac{0,7545 + 0,0093 - 0,0083}{0,7545 + 0,0093} \right) \cdot 1,00114$$
$$= 0^{m^3},0003527.$$

Deuxième expérience.

	En colonne d'eau.
$B_m = 0^m,7510$,	$B_e = 10^m,211$,
$h_m = 0^m,0301$,	$h_e = 0^m,410$,
$t_g = 5^\circ,8$,	
$\tau = 0^m,0069$,	
$H = 0^m,476$,	
$N \cdot 1^s,355 = 200 \cdot 1^s,355 = 271^s$.	

On tire de là

$$W = \frac{0,476 \cdot 0,35235}{271} \left(\frac{0,7510 + 0,0301 - 0,0069}{0,7510 + 0,0301} \right) \cdot 1,00114$$
$$= 0^{m^3},0061411.$$

Pour introduire les nombres convenables dans nos équations générales (A), (B), (C) et (D), nous avons

$$g = 9^{\text{m}},80896,$$
$$B_a = 0,76 \cdot 13596 = 10333^{\text{kg}},$$
$$\Delta_a = 1,2932,$$
$$c_p = 0,23751,$$
$$c_v = 0,16844,$$
$$E = 425^{\text{kgm}}\ (\textit{environ}),$$
$$\frac{c_v}{c_p} = 0,7092,$$
$$\gamma = 1 - \frac{c_v}{c_p} = 1 - \frac{0,16844}{0,23751} = 0,2908,$$
$$1 - \tfrac{1}{2}\gamma = 0,8546.$$

Avec ces données, nous obtenons, toute réduction faite,

$$V_{(A)} = (m_0)395,93\sqrt{(1 + 0,003665\,t)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right) - 1\right]},$$

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,8546}\sqrt{(1 + 0,003665\,t)\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right) - 1\right]},$$

$$V_{(C)} = (m_0)735\sqrt{(1 + 0,003665\,t)\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\right]};$$

$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\,735\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092}$$
$$\times\sqrt{(1 + 0,003665\,t)\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\right]}.$$

Si à P_0, P_1 et t_g, nous substituons leurs valeurs

Première expérience.

$$P_0 = 10^{\text{m}},385,$$
$$P_1 = 10^{\text{m}},258,$$
$$t_g = 8^{\circ},6;$$

Deuxième expérience.

$$P_0 = 10^{\text{m}},621,$$
$$P_1 = 10^{\text{m}},211,$$
$$t_g = 5^{\circ},8;$$

nous obtenons, tous calculs faits,

Première expérience.

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S) \cdot 44^m,272,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S) \cdot 44^m,225;$$

Deuxième expérience.

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S) \cdot 77^m,523,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S) \cdot 77^m,065.$$

On voit que, pour la faible charge, les valeurs obtenues diffèrent très peu; la différence est plus grande avec la forte charge.

Si maintenant nous divisons les valeurs données par l'expérience par les nombres obtenus par le calcul, il vient

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,000007966,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,000007921;$

Deuxième expérience

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,000007975,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,000007970.$

L'orifice réel étant

$$S = \pi \left(\frac{0,0040}{2}\right)^2 = 0,00001257,$$

on a, pour les valeurs de $(m_0 m_1)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,633,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,634;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,630,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,634.$

On voit que ces valeurs diffèrent, en définitive, peu entre elles et qu'elles répondent aux nombres qu'on a depuis longtemps trouvés pour les gaz et *pour l'eau,* avec les orifices à minces parois circulaires.

II. — Orifice a minces parois, de $0^{m},00570$ de diamètre.

Première expérience.

$$B_m = 0^{m},7462,\quad B_e = 10^{m},145,$$
$$h_m = 0^{m},0093,\quad h_e = 0,127,$$
$$t_g = 19^{\circ},9,$$
$$\tau = 0^{m},015,$$
$$H = 0^{m},520,$$
$$N\cdot 1^{s},355 = 181\cdot 1^{s},355 = 245^{s},26.$$

On tire de là

$$W = 0^{m^3},00073305,$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\cdot 45^{m},400,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\cdot 45^{m},349.$$

Deuxième expérience.

$$B_m = 0^{m},7459,\quad B_e = 10^{m},141,$$
$$h_m = 0,0304,\quad h_e = 0^{m},413,$$
$$t_g = 20^{\circ},9,$$
$$\tau = 0^{m},016,$$
$$H = 0^{m},487,$$
$$N\cdot 1^{s}.355 = 96\cdot 1^{s}.355$$
$$= 130^{s},08.$$

D'où

$$W = 0^{m^3},00129333$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\cdot 80^{m},112,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\cdot 79^{m},642.$$

On a donc

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00001615,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00001616.$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00001616,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00001624.$

La section étant

$$S = \pi \left(\frac{0,00570}{2}\right)^2 = 0^{m^2},00002552,$$

il vient, pour $(m_0 m_1)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,632,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,633;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,632,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,636.$

III. — ORIFICE CONICO-CYLINDRIQUE DE 9° D'OUVERTURE ET DE $0^m,00475$ DE DIAMÈTRE.

Première expérience.

$$B_m = 0^m,7480, \quad B_e = 10^m,170,$$
$$h_m = 0^m,0093, \quad h_e = 0^m,127,$$
$$t_g = 8°,$$
$$\tau = 0^m,0080,$$
$$H = 0^m,5195,$$
$$N \cdot 1^s,355 = 193 \cdot 1^s,355 = 261^s,50.$$

Avec ces données, nous avons

$$W = 0^{m^3},00069338$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S) \cdot 44^m,415,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S) \cdot 44^m,365.$$

Deuxième expérience.

$$B_m = 0^m,7480, \quad B_e = 10^m,170,$$
$$h_m = 0^m,0304, \quad h_e = 0^m,413,$$
$$t_g = 7^\circ,5,$$
$$\tau = 0^m,00775,$$
$$H = 0^m,5088,$$
$$N \cdot 1^s,355 = 103 \cdot 1^s,355 = 139^s,57.$$

On tire de là

$$W = 0^{m^3},00127315$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S) \cdot 78^m,171,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S) \cdot 77^m,699;$$

ce qui nous donne, pour $(m_0 m_1 S)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00001561,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00001563;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00001629,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00001639.$

La section réelle étant

$$S = \pi \left(\frac{0,00475}{2}\right)^2 = 0^{m^2},00001772,$$

nous avons, pour les valeurs de $(m_0 m_1)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,881,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,877;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,919,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,925.$

IV. — Orifice conique convergent de 13° d'ouverture et de 0m,004875 de diamètre.

Première expérience.

$$B_m = 0^m,7455, \quad B_e = 10^m,136,$$
$$h_m = 0^m,0093, \quad h_e = 0^m,127,$$
$$t_g = 7°,6,$$
$$\tau = 0^m,0078,$$
$$H = 0^m,512,$$
$$N \cdot 1^s,355 = 162 \cdot 1^s,355 = 219^s,51.$$

On tire de là

$$W = \frac{0,512 \cdot 0,35235}{219,51}\left(\frac{0,7455 + 0,0093 - 0,0078}{0,7455 + 0,0093}\right) \cdot 1,00114$$
$$= 0^{m^3},0008143,$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\left(\frac{10,136}{10,263}\right)^{0,8546} \cdot 395,93$$
$$\times \sqrt{(1 + 0,003665 \cdot 7°,6)\left[\left(\frac{10,263}{10,136}\right) - 1\right]} = (m_0 m_1 S) \cdot 44^m,438,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\left(\frac{10,136}{10,263}\right)^{0,7092} \cdot 735$$
$$\times \sqrt{1,02785\left[1 - \left(\frac{10,136}{10,263}\right)^{0,2908}\right]} = (m_0 m_1 S) \cdot 44^m,391.$$

Deuxième expérience.

$$B_m = 0^m,7455, \quad B_e = 10^m,136,$$
$$h_m = 0^m,0304, \quad h_e = 0^m,413,$$
$$t_g = 7°,6,$$
$$\tau = 0^m,0078,$$
$$H = 0^m,4873,$$
$$N \cdot 1^s,355 = 87 \cdot 1^s,355 = 117^s,89.$$

D'où l'on tire

$$W = 0^{m^3},0014417$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\cdot 78^m,307,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\cdot 79^m,840;$$

ce qui nous donne, pour $(m_0 m_1 S)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00001833,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00001834;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00001841,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00001852.$

La section réelle étant

$$S = \pi \left(\frac{0,004875}{2}\right)^2 = 0^{m^2},00001867,$$

nous avons, pour les valeurs de $(m_0 m_1)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,982,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,982;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,986,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,991.$

Ces coefficients, peu différents entre eux, répondent aussi à ceux que d'autres observateurs avaient trouvés pour les gaz et pour l'eau.

V. — Orifice conique convergent de 9° d'ouverture et de $0^m,00795$ de diamètre.

Première expérience.

$$B_m = 0^m,7355,\quad B_e = 10^m,000,$$
$$h_m = 0^m,0092,\quad h_e = 0^m,1257,$$
$$t_g = 11°,4,$$
$$\tau = 0^m,010,$$
$$H = 0^m,502,$$
$$N\cdot 1^s,355 = 60\cdot 1^s,355 = 81^s,30.$$

On tire de là

$$W = 0^{m^3},00214872,$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\cdot 44^m,827,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\cdot 44^m,786.$$

Deuxième expérience.

$$B_m = 0^m,7355,\quad B_e = 10^m,000,$$
$$h_m = 0^m,0299,\quad h_e = 0^m,4066,$$
$$t_g = 11°,$$
$$\tau = 0^m,0098,$$
$$H = 0^m,491,$$
$$N\cdot 1^s,355 = 33\cdot 1^s,355 = 44^s,72.$$

D'où l'on tire

$$W = 0^{m^3},00382342$$

et

$$W_{(B)} = (m_0 m_1 S)\cdot 78^m,703,$$
$$W_{(D)} = (m_0 m_1 S)\cdot 78^m,230,$$

ce qui donne, pour $(m_0 m_1 S)$,

Première expérience,

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00004793,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00004798;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1 S) = 0,00004858,$

(D) $(m_0 m_1 S) = 0,00004887.$

La section réelle étant

$$S = \pi \left(\frac{0,00795}{2}\right)^2 = 0^{m^2},00004964,$$

nous avons, pour les valeurs de $(m_0 m_1)$,

Première expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,966,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,967;$

Deuxième expérience.

(B) $(m_0 m_1) = 0,980,$

(D) $(m_0 m_1) = 0,985.$

§ V.

EXPOSÉ DES EXPÉRIENCES FAITES AVEC LES CINQ ORIFICES QUI VIENNENT D'ÊTRE DÉTERMINÉS ET DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Le Tableau suivant, dont les en-têtes des colonnes indiquent clairement la construction, donne les volumes successifs d'air sec qui, en un temps constant de $2^s,71$, passent du gazomètre GGGG, où la pression est constante et égale à $(B_e + h_e)$, dans le réservoir RRRR, où la pression, d'abord aussi faible qu'on pouvait l'obtenir à l'aide de la trompe à eau, va en croissant successivement, comme l'indique la colonne P_1, jusqu'à être égale à

$$P_1 = (B_e + h_e) = P_0.$$

Je n'ai pas besoin de dire que l'expérience a été répétée plusieurs fois sur chaque orifice, afin qu'on pût être sûr qu'aucun trouble fortuit n'était intervenu; j'ajoute que les différences entre les expériences faites dans les mêmes conditions étaient en quelque sorte inappréciables.

TABLEAU GÉNÉRA[L]

ORIFICE A MINCES PAROIS de $0^{m^2},00001257$ de section réelle.

$(m_0 m_1 S) = 0,00000797$,
$P_0 = (B_e + h_e) = 10^m,202$,
$P_1 = R + 1,00556\,P_0$,

$$\delta W = S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)1,00114\,\delta H$$

= volume en $2^s,71$,

$t_g = 7°,5$.

ORIFICE A MINCES PAROIS de $0^{m^2},00002552$ de section réelle.

$(m_0 m_1 S) = 0,00001615$,
$P_0 = (B_e + h_e) = 10^m,310$,
$P_1 = R + 1,00556\,P_0$,

$$\delta W = S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)1,00114\,\delta H$$

= volume en $2^s,71$,

$t_g = 6°,75$.

ORIFICE CONICO-CYLI[NDRIQUE] de $0^{m^2},00001867$ de secti[on] (ouverture 9°)

$(m_0 m_1 S) = 0,00001639$,
$P_0 = (B_e + h_e)$ [...]
$P_1 = R + 1,0055$[...]

$$\delta W = S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)[...]$$

= volume en $2^s,71$

$t_g = 6°,2$.

(1). δW.	(2). P_1.	(3). δW.	(4). P_1.	(5). δW.	
m³	m	m³	m	m³	
0	0,1360	0	0,1360	0	[illegible]
0,005615	0,2580			0,009049	[illegible]
0,005615	0,3984	0,011567	0,5031	0,009049	[illegible]
0,005615	0,6676			0,009049	[illegible]
0,005615	0,9327	0,011567	1,0632	0,009049	[illegible]
0,005615	1,1897			0,009049	[illegible]
0,005615	1,4480	0,011567	1,5839	0,009049	[illegible]
0,005615	1,6941			0,009049	[illegible]
0,005615	1,9374	0,011567	2,0979	0,009049	[illegible]
0,005615	2,1794			0,009049	[illegible]
0,005615	2,4201	0,011428	2,6281	0,008981	[illegible]
0,005615	2,6580			0,008981	[illegible]
0,005615	2,8932	0,011183	3,0958	0,008981	[illegible]
0,005586	3,1271			0,008911	[illegible]
0,005551	3,3528	0,011008	3,5118	0,008911	[illegible]
0,005516	3,5785			0,008911	[illegible]
0,005481	3,7878	0,010938	3,8939	0,008893	[illegible]
0,005446	4,0217			0,008702	[illegible]
0,005341	4,2392	0,010869	4,3235	0,008491	[illegible]
0,005341	4,4540			0,008247	[illegible]
0,005272	4,6512	0,010834	4,7477	0,008037	[illegible]
0,005272	4,8742			0,007793	[illegible]
0,005237	5,07951	0,010414	5,2195	0,007443	[illegible]
0,005167	5,2861			0,007094	[illegible]
0,005062	5,4887	0,009995	5,6573	0,006639	[illegible]
0,005027	5,6886			0,006150	[illegible]
0,005027	5,8816	0,009610	6,0162	0,005661	[illegible]
0,004853	6,0733			0,005207	[illegible]
0,004748	6,2650	0,009400	6,4459	0,004682	[illegible]
0,004713	6,4527			0,003809	[illegible]
0,004608	6,6348	0,009156	6,8497	0,003599	[illegible]
0,004503	6,8157			0,003058	[illegible]
0,004469	6,9924	0,008911	7,2222	0,002586	[illegible]
0,004364	7,1665			0,002097	[illegible]
0,004294	7,3350	0,008457	7,5444	0,001677	[illegible]
0,004154	7,5023			0,001398	[illegible]
0,004015	7,6573	0,007968	7,8993	0,001048	[illegible]
0,003875	7,8136			0,000769	[illegible]
0,003770	7,9700	0,007514	8,1929	0,000559	

TATS EXPÉRIMENTAUX.

ORIFICE CONIQUE CONVERGENT
e $0^{m^2},00001772$ de section réelle (ouverture 13°).

$= 0,00001852$,
$= (B_e + h_e) = 10^m,1617$,
$= R + 1,00556\,P_0$,
$\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right) 1,00114\,\partial H$
ume en $2^s,71$,
$t_g = 8°$.

$(m_0 m_1 S = 0,00001852$,
$P_0 = (B_e + h_e) = 10^m,476$.
$P_1 = R + 1,00556\,P_0$.
$\partial W = S_g \left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right) 1,00114\,\partial H$
= volume en $2^s,71$,
$t_g = 13°$.

ORIFICE CONIQUE CONVERGENT.
de $0^{m^2},00004964$ de section réelle (ouverture 9°).

$(m_0 m_1 S) = 0,0000488\overline{7}$,
$P_0 = (B_e = h_e) = 10^m,190$,
$P_1 = R + 1,00556\,P_0$,
$\partial W = S_g \left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right) 1,00114\,\partial H$
= volume en $1^s,358$,
$t_g = 15°,75$.

	(8).	(9).	(10).	(11).	(12).
	P_1.	∂W.	P_1.	∂W.	P_1.
	m	m³	m	m³	m
	0,1360	0	0,1360	0	0,1360
05	0,2107	0,010055	0,3263	0,013320	0,2040
05	0,3073	0,010055	0,4215	0,013320	0,4350
05	0,6825	0,010055	0,8022	0,013320	0,6023
05	1,1054	0,010055	1,2300	0,013320	1,4629
05	1,5404	0,010055	1,6777	0,013320	2,4582
05	1,9782	0,010055	2,1319	0,013320	3,1991
05	2,4146	0,010055	2,5832	0,013320	3,8531
05	2,8524	0,010055	3,0305	0,013320	4,5506
05	3,2794	0,010055	3,4765	0,013190	5,2929
05	3,7036	0,010055	3,9156	0,013016	6,0203
05	4,1237	0,010055	4,3507	0,012947	6,7015
05	4,5383	0,010055	4,7831	0,012253	7,3636
46	5,0809	0,010055	5,2127	0,011628	7,9958
46	5,3650	0,010055	5,6423	0,010413	8,5478
46	5,7783	0,009986	6,0693	0,009302	9,0209
02	6,1848	0,009708	6,4921	0,007810	9,4112
92	6,5900	0,009500	6,9095	0,006421	9,7239
48	6,9911	0,009230	7,3214	0,004860	9,8965
99	7,3745	0,008629	7,8123	0,003645	9,9850

TABLEAU GÉNÉRAL

ORIFICE A MINCES PAROIS
de $o^{m^2},0000125\overline{7}$ de section réelle.

$(m_0 m_1 S) = 0{,}00000797,$
$P_0 = (B_e + h_e) = 10^m{,}202,$
$P_1 = R + 1{,}00556\,P_0,$

$$\delta W = S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)1{,}00114\,\delta H$$

= volume en $2^s{,}71$,

$t_g = 7^\circ{,}5.$

(1). δW.	(2). P₁.
m³	m
0,003631	8,1223
0,003526	8,2636
0,003421	8,3969
0,003351	8,5274
0,003212	8,6525
0,003107	8,7762
0,003037	8,8891
0,002863	8,9992
0,002758	9,0998
0,002583	9,2004
0,002514	9,3065
0,002374	9,3989
0,002269	9,4805
0,002130	9,5593
0,001955	9,6287
0,001885	9,6980
0,001746	9,7606
0,001606	9,8190
0,001501	9,8734
0,001396	9,9224
0,001222	9,9659
0,001152	10,0039
0,001012	10,0366
0,000943	10,0638
0,000838	10,0855
0,000768	10,1032
0,000681	10,1209
0,000611	10,1345
0,000524	10,1467
0,000436	10,1549
0,000401	10,1630
0,000279	10,1698
0,000262	10,1752
0,000209	
0,000175	
0,000140	
0,000122	
0,000105	

ORIFICE A MINCES PAROIS
de $o^{m^2},00002552$ de section réelle.

$(m_0 m_1 S) = 0{,}00001615,$
$P_0 = (B_e + h_e) = 10^m{,}310,$
$P_1 = R + 1{,}00556\,P_0,$

$$\delta W = S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)1{,}00114\,\delta H$$

= volume en $2^s{,}71$,

$t_g = 6^\circ{,}75.$

(3). δW.	(4). P₁.
m³	m
0,007199	8,5872
0,006553	8,8891
0,005976	9,1338
0,005469	9,3717
0,004823	9,5566
0,004281	9,7347
0,003757	9,8747
0,003198	9,9931
0,002656	10,0950
0,002167	10,1603
0,001747	10,2174
0,001398	10,2378
0,001223	

ORIFICE CONICO-CYLIND
de o^m ,00001867 de section
(ouverture 9°).

$(m_0 m_1 S) = 0{,}00001639,$
$P_0 = (B_e + h_e) = 10$
$P_1 = R + 1{,}00558\,P_0$

$$\delta W = S_g\left(\frac{B+H-\tau}{B+h}\right)1{,}0$$

= volume en $2^s{,}71$,

$t_g = 6^\circ{,}2.$

(5). δW.	(6 P
m³	m
0,000454	
0,000349	
0,000280	
0,000245	

TATS EXPÉRIMENTAUX (suite).

ORIFICE CONIQUE CONVERGENT le o^{m^2},00001772 de section réelle (ouverture 13°).				ORIFICE CONIQUE CONVERGENT. de o^{m^2},00004964 de section réelle (ouverture 9°).	
$=0{,}00001852$, $=(B_e+h_e)=10^m{,}1617$, $=R+1{,}00556\,P_0$, $\left(\frac{B+h-\tau}{B+k}\right)1{,}00114\,\delta H$ lume en $2^s{,}71$, $t_g=8°$.		$(m_0 m_1 S)=0{,}00001852$, $P_0=(B_e+h_e)=10^m{,}176$, $P_1=R+1{,}00556\,P_0$, $\delta W=S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)1{,}00114\,\delta H$ $=$ volume en $2^s{,}71$, $t_g=13°$.		$(m_0 m_1 S)=0{,}00004887$, $P_0=(B_e+h_e)=10^m{,}190$, $P_1=R+1{,}00556\,P_0$, $\delta W=S_g\left(\frac{B+h-\tau}{B+h}\right)1{,}00114\,\delta H$ $=$ volume en $1^s{,}355$, $t_g=15°{,}75$.	
	(8).	(9).	(10).	(11).	(12).
.	P_1.	δW.	P_1.	δW.	P_1.
	m	m^3	m	m	m
375	7,8150	0,008177	8,1970	0,002600	10,0390
026	8,1685	0,007689	8,5560		
538	8,4975	0,007168	8,8877		
945	8,7993	0,006680	9,1868		
282	9,0740	0,005985	9,4588		
653	9,3160	0,005323	9,6994		
990	9,5281	0,004697	9,9033		
292	9,7062	0,003967	10,0678		
664	9,8517	0,003480	10,1848		
001	9,9686	0,002850	10,2691		
443	10,0474		10,3153		
919	10,0950				
466	10,1236				
134	10,1440				
838	10,1576				
593	10,1644				
454					
419					
314					
279					

Les conclusions auxquelles conduit ce Tableau sautent en quelque sorte aux yeux.

I. A partir de la plus grande raréfaction qu'il m'ait été possible de produire, jusqu'à une contre-pression de près de $0^m,400$, le volume débité d'un battement à l'autre du pendule est presque le même. — Je dis, *presque* : la diminution des volumes, qui, à partir de $0^m,400$, devient de plus en plus sensible à mesure que P_1 croît, existe certainement aussi déjà à partir de $P_1 = 0^m,010$, mais elle est tellement faible, que les variations sont complètement masquées par les fautes très petites, d'ailleurs, commises par l'appareil lui-même [1]. — Pour mieux faire saisir la marche des phénomènes, je l'ai représentée par les deux courbes AAA et BBB (*fig.* 6) dans lesquelles les abscisses répondent au temps, les surfaces de AAA aux volumes et les ordonnées de BBB aux pressions. J'ai pris pour la construction de ces courbes l'expérience faite avec le plus petit orifice qui donne naturellement les résultats les plus réguliers [2].

Du mode même de construction de la courbe AAA, il résulte que les ordonnées y répondent aux vitesses d'abaissement du gazomètre ou aux volumes de gaz à P_0 et à t_g, débités par seconde, ou enfin à la vitesse des particules du gaz supposé toujours à P_0 et à t_g. — L'échelle

---

(1) L'origine de ces fautes est facile à apercevoir. Il n'est pas possible de construire un gazomètre rigoureusement cylindrique; la cloche, tirée brusquement du repos par l'ouverture de la soupape, descend par légères oscillations, bien que les battements du pendule aient été parfaitement isochrones, puisque j'avais soin de maintenir constante leur amplitude, les contacts métalliques entre la patte du pendule et la languette pouvaient bien ne pas se faire toujours également vite, etc. — Les nombres indiquant les pressions sur ce Tableau sont nécessairement beaucoup plus fautifs, car la colonne de mercure, en raison de l'inertie, devait toujours se trouver plus ou moins en retard, et d'ailleurs oscillait pendant la marche.

(2) Les courbes que j'ai construites d'après les expériences ont dû être considérablement réduites pour se plier au format des *Annales*. Celles qui sont dans le texte ne peuvent donc pas servir au lecteur à prendre des mesures précises, elles ne font que peindre les phénomènes aux yeux.

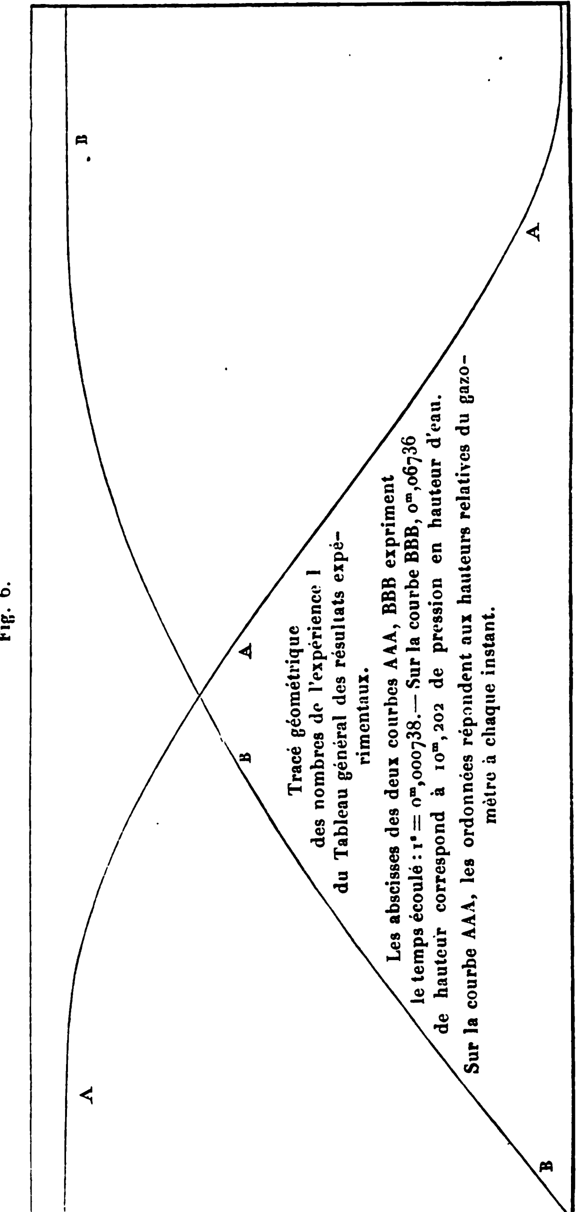


Fig. 6.

Tracé géométrique
des nombres de l'expérience I
du Tableau général des résultats expérimentaux.

Les abscisses des deux courbes AAA, BBB expriment le temps écoulé : $1^s = 0^m,000738$. — Sur la courbe BBB, $0^m,06736$ de hauteur correspond à $10^m,202$ de pression en hauteur d'eau. Sur la courbe AAA, les ordonnées répondent aux hauteurs relatives du gazomètre à chaque instant.

métrique des ordonnées est telle qu'un mètre de hauteur répondrait à une dépense de $0^{m^3},0833581$, la pression étant invariable. Sur l'échelle métrique des abscisses, une seconde est exprimée par la longueur de $0^m,000738$.

Le seul aspect de la courbe AAA, comme d'ailleurs aussi celui des cinq colonnes δW du Tableau numérique, nous apprend que le maximum auquel conduit la différentiation des deux équations (B) et (D) n'existe pas.

II. Un autre fait de la plus haute importance ressort d'une façon non moins évidente de notre Tableau. — Si dans la partie de la courbe AAA, où la variation des ordonnées est en quelque sorte nulle, en d'autres termes, si, dans la première partie de chaque expérience, où le volume par unité de temps est presque invariable, nous divisons ce volume par la section effective de l'orifice, nous avons visiblement la vitesse $V_{(C)}$ qu'auraient les parties du gaz si la densité était constante; mais cette densité est essentiellement variable; elle répond d'abord à P_0, puis à P_1; dans la construction même de nos deux équations de vitesse (A) et (C) (Weisbach), nous avons admis qu'au cas particulier on a

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_0} = \frac{w_0}{w_1} = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}, \qquad \text{ou} \qquad \frac{w_1}{w_0} = \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{c_v}{c_p}},$$

w_0 et w_1 étant les volumes spécifiques du gaz qui répondent à la pression initiale P_0 et à la contre-pression P_1. Mais la vitesse du gaz est évidemment proportionnelle au volume spécifique du gaz qui, dans l'unité de temps, passe par une même section. On a donc en réalité, pour la vitesse de la veine fluide, au moment où elle va quitter l'orifice et où sa pression est devenue P_1,

$$V = V_g \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092} = \frac{W}{(m_0 m_1 S)} \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092},$$

d'où il résulte que V croît continuellement à mesure que la

contre-pression diminue, et que pour $P_1 = 0$ elle deviendrait infinie, ce qui toutefois n'est pas certain au point de vue expérimental. La raréfaction sans doute n'a pu être poussée jusqu'à $P_1 = 0$; mais la marche presque rectiligne de la première partie de la courbe AAA nous permet de prolonger la ligne jusqu'à $P_1 = 0$, sans que nous ayons à craindre un démenti par les faits. Si nous nous tenons seulement aux nombres réels atteints pour P_1 et si nous prenons pour P_0 la valeur qu'avait habituellement cette pression, il vient pour l'expérience faite par exemple avec l'orifice conique dont la section effective était 0,00004887 :

$$V = \frac{0{,}009830}{0{,}00004887}\left(\frac{0{,}750}{0{,}010}\right)^{0{,}7092} = 201{,}14 \cdot 21{,}208 = 4266^{\text{m}}.$$

La limite indiquée par l'équation de Weisbach n'existe donc pas.

Je viens de prendre un exemple particulier; mais, sauf la valeur absolue des nombres trouvés pour V dans d'autres cas, le résultat général est absolument le même.

§ VI.

COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC CEUX QUE DONNENT LES ÉQUATIONS (A), (C), (B), (D).

Il m'a semblé intéressant et utile tout à la fois de résumer en quelques Tableaux numériques la marche des différences qui existent entre les nombres calculés avec les deux espèces d'équations (A), (B) et (C), (D), et ceux que fournit l'expérience à l'aide du mode de calcul précédent. La construction de ces Tableaux se comprend à première vue, d'après les en-têtes des colonnes. Les volumes par unité de temps ont été obtenus en divisant les différences premières des abaissements du gazomètre par la durée en secondes, ce qui, en raison de la lenteur des variations du débit, est très approximatif. Les pressions et contre-pressions ont été exprimées en colonnes d'eau.

N°

Tableau comparatif entre les nombres

Orifice à minces parois de 0$^{m^2}$,00001257 de section réelle

CONTRE-PRESSION P_1 (1)	VOLUME réel débité par seconde à la pression P_0 et à t_0. δW (2)	VOLUME à P_0 et à t_0 calculés avec les équations (B) et (D). $\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(A)}\right]$ $\delta W_{(B)}$ (3)	$\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(C)}\right]$ $\delta W_{(D)}$ (4)
m	m³		
0,	0,00207155	0	0
		m³	m³
0,1360	0,00207155	0,0006873	0,0002349
0,2580	0,00207155	0,0008572	0,0004812
0,5000	0,00207155	0,0010706	0,0005345
0,9327	0,00207155	0,0013055	0,0007707
1,4480	0,00207155	0,0014830	0,0009787
1,9782	0,00207155	0,0016052	0,0011426
2,6580	0,00207155	0,0017070	0,0013000
3,3528	0,00206126	0,0017663	0,0014181
4,2392	0,00200960	0,0017920	0,0014920
4,8742	0,00194540	0,0017800	0,0015460
5,4887	0,00190660	0,0017460	0,0015350
6,0733	0,00185500	0,0016915	0,0015380
6,8157	0,00170040	0,0015980	0,0014910
7,5023	0,00158450	0,0014753	0,0013965
8,2636	0,00130110	0,0012900	0,0012490
8,8891	0,00112070	0,0010929	0,0010669
9,2004	0,00095311	0,0009666	0,0009495
9,5593	0,00078820	0,0007830	0,0007750
10,0039	0,00042510	0,0004425	0,0004417

rimentaux et les nombres théoriques.

$,S) = 0,00000797$; $P_0 = 10^m,202$; $t_g = 7°,5$.

SSE az osé à t_0. W / $_1$S) g))	VITESSES réelle $\frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)} \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ $V_{(E)}$ (6)	VITESSES calculées avec les équations (A) et (C). (A)... $401,3\sqrt{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$ $V_{(A)}$ (7)	VITESSES calculées avec les équations (A) et (C). (C)... $745\sqrt{1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}}$ $V_{(C)}$ (8)
n''			m''
,92	∞	∞	755,9
	m''	m''	
,92	5555,1	1843,0	630,0
,92	3527,6	1459,7	603,8
,92	2206,4	1140,3	569,3
,92	1417,6	893,4	527,4
,92	1038,0	742,9	490,4
,92	832,0	644,7	458,9
,92	675,0	556,0	424,0
,63	569,4	487,9	391,7
,15	470,0	419,0	349,0
,10	412,2	376,9	327,5
,22	371,0	340,0	299,0
,75	336,2	306,6	278,8
,35	284,0	267,0	249,0
,81	247,2	230,2	217,9
,25	190,0	188,0	182,0
,61	155,0	151,2	147,6
,59	128,7	130,5	128,2
,89	104,0	103,0	102,0
,34	54,1	56,3	56,2

Tableau comparatif entre les nomb

Orifice à minces parois de $0^{m^2},00002552$ de section ré

CONTRE-PRESSION P_1. (1).	VOLUME réel débité par seconde à la pression P_0 et à la température t_0 δW. (2).	VOLUMES à P_0 et à t_0 calculés avec les équations (B) et (D) $\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(A)}\right]$ $\delta W_{(B)}$. (3).	$\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{07,092} \cdot V\right.$ $\delta W_{(D)}$. (4).
m 0,	m³ 0,0042683	0	0
0,1360	0,0042683	m³ 0,00138567	m³ 0,00047282
0,5031	0,0042683	0,00216340	0,00107865
1,0632	0,0042683	0,00273906	0,00163550
1,5839	0,0042683	0,00306473	0,00206283
2,0979	0,0042683	0,00328771	0,00265431
2,6281	0,0042170	0,00344090	0,00261023
3,0958	0,0041266	0,00353280	0,00278029
3,8939	0,0040362	0,00361573	0,00299152
4,7477	0,0039978	0,00361096	0,00311521
5,6573	0,0036882	0,00349246	0,00314216
6,4459	0,0034686	0,00335441	0,00307661
7,2222	0,0032882	0,00312288	0,00292715
7,8993	0,0029402	0,00284778	0,00271542
8,5872	0,0026565	0,00247966	0,00240164
9,1338	0,0022052	0,00209417	0,00205118
9,5566	0,0017797	0,00169784	0,00167641
9,8747	0,0013863	0,00130949	0,00130009
0,16031	0,0007996	0,00077677	0,00077517

II.

expérimentaux et les nombres théoriques.

$(m_0 m_1 S) = 0,00001615$; $P_0 = 10^m,310$; t_g 6°,75.

VITESSE du gaz supposé à P_0 et à t_0. $\frac{\partial W}{(m_0 m_1 S)}$ $V_{(g)}$ (5).	VITESSES réelle $\frac{\partial W}{(m_0 m_1 S)}\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ $V_{(E)}$. (6)	VITESSES calculées avec les équations (A) et (C). (A)... 100,8 $\sqrt{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$ $V_{(A)}$ (7).	(C)...744 $\sqrt{1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}}$ $V_{(C)}$. (8).
m" 264,3	∞	∞	m" 744,0
264,3	m" 5691,1	m" 1847,5	630,4
264,3	2250,9	1140,8	568,8
264,3	1324,0	849,6	517,3
264,3	997,8	716,4	482,2
264,3	816,8	629,1	507,9
261,1	688,4	651,7	426,1
255,5	599,9	513,6	404,2
249,9	498,5	446,6	369,5
247,5	428,9	387,5	334,3
228,4	349,6	333,1	297,8
214,8	299,7	289,8	265,8
203,6	262,1	248,9	233,3
182,1	220,0	213,0	203,1
164,5	187,3	174,8	169,3
136,5	148,7	141,3	13[illegible]
110,2	116,2	110,9	[illegible]
85,8	88,5	[illegible]3,6	
49,5	50,0	[illegible]6	

Tableau comparatif entre les nombr

Orifice conico-cylindrique de 9° d'ouverture. Section réell

CONTRE-PRESSION P_1. (1).	VOLUME réel débité par seconde à la pression P_0 et à la température t_0 δW. (2).	VOLUMES à P_0 et à t_0 calculés avec les équations (B) et (D). $\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(A)}\right]$ $\delta W_{(B)}$. (3).	$\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(C}\right.$ $\delta W_{(D)}$. (4).
m	m³	m³	m³
0,	0,003339	0,	0,
0,1360	0,003339	0,0014070	0,0004800
0,3086	0,003339	0,0017600	0,0007770
0,7792	0,003339	0,0025284	0,0014214
1,1693	0,003339	0,0028597	0,0017860
1,5676	0,003339	0,0031020	0,0020830
2,3657	0,003339	0,0034207	0,0025353
3,1461	0,003339	0,0035929	0,0028406
3,5336	0,003314	0,0033100	0,0029550
4,2936	0,003314	0,0036748	0,0031070
4,6689	0,003288	0,0036400	0,0031510
5,4085	0,003288	0,0035962	0,0031884
6,1413	0,003211	0,0034260	0,0031530
6,9707	0,003011	0,0032417	0,0030212
7,6872	0,002875	0,0029600	0,0028200
8,3330	0,002618	0,0026459	0,0025498
8,8972	0,002269	0,0024200	0,0022200
9,5593	0,001728	0,0016811	0,0016610
10,1576	0,000773	0,0006830	0,0006830

III.

expérimentaux et les nombres théoriques.

$S = 0^{m^2},00001867$; $(m_0 m_1 S) = 0,00001639$; $P_0 = 10^m,2677$; $t_g = 6°,2$.

VITESSE du gaz supposé à P_0 et à t_0 $\frac{(m_0 m_1 S)}{\delta W}$ $V_{(g)}$ (5).	VITESSES réelle $\frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)}\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ $V_{(E)}$. (6).	calculées avec les équations (A) et (C). (A)...$400,1\sqrt{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$ $V_{(A)}$. (7).	C)...$743,3\sqrt{1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}}$ $V_{(C)}$ (8).
m" 203,72	∞	∞	m" 743,3
203,72	m" 4374,0	m" 1843,0	628,8
203,72	2594,0	1353,0	598,0
203,72	1268,3	960,4	539,9
203,72	951,0	814,4	508,7
203,72	772,5	717,7	482,4
203,72	577,0	591,1	438,1
203,72	471,4	507,2	401,0
202,20	430,0	473,0	384,0
202,20	375,3	416,1	351,8
200,52	351,2	391,0	336,0
200,50	315,9	345,7	306,5
196,00	282,0	307,0	277,0
183,70	241,8	260,3	242,6
175,00	215,0	222,0	211,0
159,70	185,2	187,2	180,4
138,00	153,0	154,0	150,0
105,40	110,9	107,9	106,6
47,00	47,0	42,0	42,0

Tableau comparatif entre les nom

Orifice conique convergent de 13° d'ouverture. Section réel

CONTRE-PRESSION P_1. (1).	VOLUME réel débité par seconde à la pression P_0 et à la température t_0. δW. (2).	VOLUMES a P_0 et à t_0, calculés avec les équations (B) et (D). $\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(A)}\right]$ $\delta W_{(B)}$. (3).	$\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V\right.$ $\delta W_{(D)}$ (4).
m	m³		
0,	0,0036920	0	0
		m³	m³
0,1360	0,0036920	0,0016007	0,0005478
0,2107	0,0036920	0,0018820	0,0007270
0,6825	0,0036920	0,0027594	0,0014996
1,1054	0,0036920	0,0031982	0,0019885
1,9782	0,0036920	0,0037370	0,0026630
2,4146	0,0036920	0,0039026	0,0029127
3,2794	0,0036920	0,0041020	0,0032800
3,7036	0,0036920	0,0041461	0,0034047
4,5383	0,0036920	0,0041620	0,0035660
5,0809	0,0036700	0,0042797	0,0036091
5,7783	0,0036700	0,0039960	0,0034740
6,5900	0,0035026	0,0037830	0,0034901
7,3745	0,0032840	0,0034820	0,0032750
8,1685	0,0029616	0,0030489	0,0029347
8,7993	0,0025630	0,0025920	0,0025250
9,5281	0,0018413	0,0018153	0,0017976
10,0474	0,0009010	0,0007900	0,0007900

V.

xpérimentaux et les nombres théoriques.

$= 0^{m^2},00001772$; $(m_0 m_1 S) = 0,00001852$; $P_0 = 10^m,1617$; $t_g = 8°$.

VITESSE du gaz supposé à P_0 et à t_0. $\frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)}$ V_g. (5)	VITESSES réelle $\frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)} \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ $V_{(E)}$. (6).	VITESSES calculées avec les équations (A) et (C). (A)... $401,7 \sqrt{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908} \left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right) - 1\right]}$. $V_{(A)}$. (7).	VITESSES calculées avec les équations (A) et (C). (C)... $745,7 \sqrt{1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}}$. $V_{(C)}$. (8).
m" 199,3	∞	∞	m" 745,7
199,3	m" 4247,6	m" 1842,0	630,4
199,3	3114,0	1588,0	613,0
199,3	1353,0	1011,5	549,7
199,3	961,1	832,8	517,8
199,3	636,0	644,0	459,0
199,3	552,2	583,9	435,8
199,3	444,5	494,0	395,0
199.3	407,7	458,0	376,1
199,3	353,0	398,0	341,0
198,2	324,0	377,8	318,6
198,2	296,0	322,0	280,0
189,1	257,1	277,7	256,2
177,3	223,0	236,0	222,0
159,9	186,7	192,2	185,0
138,4	153,0	155,0	151,0
99,4	104,0	102,6	101,6
48,6	49,0	43,0	43,0

Tableau comparatif entre les nom

Orifice conique convergent de 13° d'ouverture. Section ré

CONTRE-PRESSION P_1. (1).	VOLUME réel débité par seconde à la pression P_0 et à la température t_0. δW. (2).	VOLUMES à P_0 et à t_0, calculés avec les équations (B) et (D $\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(A)}\right]$ $\delta W_{(B)}$. (3).	$\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V\right.$ $\delta W_{(D)}$. (4).
m	m³		
0,	0,0037103	0	0
		m³	m³
0,1360	0,0037103	0,0015980	0,0005418
0,3263	0,0037103	0,0021591	0,0009486
0,8022	0,0037103	0,0028999	0,0016341
1,6777	0,0037103	0,0035927	0,0024423
2,5832	0,0037103	0,0039653	0,0029855
3,0305	0,0037103	0,0040760	0,0031813
3,4765	0,0037103	0,0041487	0,0033381
3,9156	0,0037103	0,0041895	0,0034587
4,3507	0,0037103	0,0042027	0,0035473
4,7831	0,0037103	0,0041900	0,0036080
5,2127	0,0037103	0,0041533	0,0036396
5,6423	0,0037103	0,0040935	0,0036457
6,0693	0,0036848	0,0040115	0,0036242
6,4921	0,0035823	0,0039057	0,0035760
6,9095	0,0035055	0,0037789	0,0035018
7,3214	0,0034022	0,0036270	0,0033986
8,1970	0,0030173	0,0032090	0,0030721
8,8877	0,0026450	0,0027574	0,0026799
9,4588	0,0022085	0,0022549	0,0022170
9,9033	0,0017332	0,0017209	0,0017049
10,2691	0,0010517	0,0010481	0,0010445

V.

...xpérimentaux et les nombres théoriques.

... $= 0^{m^2},00001772$; $(m_0 m_1 S) = 0,00001852$; $P_0 = 10^m,476$; $t_g = 13°$.

VITESSE du gaz supposé à P_0 et à t_0. $\frac{\partial W}{(m_0 m_1 S)}$ V_g. (5).	VITESSES réelle $\frac{\partial W}{(m_0 m_1 S)} \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ $V_{(E)}$. (6).	VITESSES calculées avec les équations (A) et (C). (A)... $405,25\sqrt{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$. $V_{(A)}$. (7).	(C)... $752,3\sqrt{1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}}$. $V_{(C)}$. (8).
m'' 200,3	∞	∞	m'' 752,3
200,3	m'' 4362,1	m'' 1879,0	637,1
200,3	2345,0	1364,9	599,7
200,3	1239,0	968,6	545,8
200,3	734,2	711,1	483,4
200,3	540,6	577,9	435,1
200,3	482,7	530,4	414,0
200,3	438,0	489,8	394,1
200,3	402,5	454,6	375,3
200,3	373,5	423,2	357,2
200,3	349,3	394,5	339,7
200,3	328,6	367,9	322,4
200,3	310,6	342,8	305,3
199,0	293,1	319,0	288,2
193,4	271,5	296,1	271,1
189,3	254,3	274,1	254,0
183,7	236,8	252,5	236,6
162,9	193,9	206,2	197,4
142,8	160,5	167,3	162,6
119,3	128,3	130,9	128,7
93,6	97,4	96,7	95,8
56,8	57,6	57,4	57,2

Tableau comparatif entre les non

Orifice conique convergent de 9° d'ouverture. Section ré

CONTRE-PRESSION. P_1. (1).	VOLUME réel débité par seconde à la pression P_0 et à la température t_0. δW. (2).	VOLUMES à P_0 et à t_0 calculés avec les équations (B) et ($\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot V_{(A)}\right]$ $\delta W_{(B)}$. (3).	$\left[(m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,7092} \cdot\right.$ $\delta W_{(D)}$. (4).
m 0,	m³ 0,009830	0	0
0,1360	0,009830	m³ 0,0042774	m³ 0,001463
0,2040	0,009830	0,0049210	0,001901
0,4350	0,009830	0,0063630	0,003057
0,6023	0,009830	0,0070801	0,003721
1,4629	0,009830	0,0092530	0,006125
2,4582	0,009830	0,0104710	0,007842
3,1991	0,009830	0,0109290	0,008688
3,8531	0,009830	0,0111140	0,009199
4,5506	0,009830	0,0111240	0,009535
5,2929	0,009734	0,0109360	0,009666
6,0203	0,009606	0,0105622	0,009583
6,7015	0,009555	0,0100350	0,009298
7,3636	0,009043	0,0093400	0,008811
7,9958	0,008581	0,0084721	0,008114
8,5478	0,007685	0,0075070	0,007278
9,0209	0,006865	0,0064550	0,006325
,41129	0,005764	0,0053490	0,005280
9,7239	0,004739	0,0041841	0,004155
9,8965	0,003587	0,0033410	0,003327

VI.

expérimentaux et les nombres théoriques.

$S = 0^{m^2},00004964$; $(m_0 m_1 S) = 0,00004887$; $P_0 = 10^m,190$; $t_g = 15°,75$.

VITESSE du gaz supposé à P_0 et à t_0. $\frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)}$ $V_{(g)}$. (5).	VITESSES		
	réelle	calculées avec les équations (A) et (C).	
	$\frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)}\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ $V_{(E)}$. (6).	(A)... $407,2\sqrt{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$ $V_{(A)}$. (7)	(C)... $755,9\sqrt{1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}}$ $V_{(C)}$. (8).
m" 201,14	∞	∞	m" 755,9
201,14	m" 4295,3	m" 1869,1	639,2
201,14	3222,0	1613,0	623,0
201,14	1883,1	1219,1	585,7
201,14	1495,0	1076,8	566,0
201,14	796,8	750,0	496,5
201,14	551,4	587,5	439,9
201,14	457,4	508,6	404,3
201,14	400,9	453,3	375,2
201,14	356,3	403,2	345,6
199,20	317,0	356,1	314,8
196,60	285,5	313,9	284,8
195,52	263,2	276,4	256,1
185,04	233,0	240,6	227,0
175,59	208,5	205,9	197,2
157,25	178,1	174,0	168,7
140,47	153,2	144,0	141,1
117,94	124,8	115,8	114,3
96,97	100,2	88,5	87,9
73,40	74,9	69,8	69,5

§ VII.

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION.

Mes lecteurs doivent aisément comprendre le désappointement d'un physicien qui, cherchant à décider expérimentalement quelle est la plus correcte, la plus solide, de deux équations, toutes deux rationnelles, l'une en quelque sorte inattaquable dans sa construction, trouve que toutes deux sont fausses. J'ai dû tout naturellement faire moi-même aux conclusions qui découlent des expériences les objections qui me semblaient les plus plausibles. Il n'est pas inutile de les indiquer, car elles viendront à l'esprit de chacun.

1° La première réflexion critique qu'on peut faire est celle-ci : est-il correct d'admettre que, pendant que le gaz du gazomètre passe de la pression P_0 à la pression P_1, il ne reçoive ou ne perde point de chaleur extérieurement? — C'est sur cette supposition que repose la loi de Weisbach (C), (D), ainsi que les deux premières équations (A), (B); c'est en partant de l'égalité

$$P_1 = P_0 \left(\frac{w_0}{w_1}\right)^{\frac{c_p}{c_v}}$$

que nous les avons construites toutes quatre.

Contrairement à ce qui était admis autrefois en Physique, on sait aujourd'hui que la température des gaz varie avec une rapidité très grande, quand ces fluides se trouvent en contact avec des corps conducteurs plus chauds ou plus froids qu'eux.

L'équation bien connue de la Thermodynamique nous donne pour le changement de température de l'air sec qui passe d'une pression P_0 à une autre $P_1 < P_0$

$$(1 + at_1) = (1 + at_0) \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}.$$

Dans mes expériences, où la raréfaction de l'air était toujours poussée très loin, l'abaissement de température produit par la détente était considérable; ainsi, pour prendre un seul exemple, nous avions, dans un cas, $P_0 = 0^m,750$ et $P_1 = 0^m,010$, la température initiale étant $7^\circ,5$; il vient donc

$$(1 + 0,003665\,t_1) = (1 + 0,003665 \cdot 7^\circ,5)\left(\frac{0,010}{0,750}\right)^{0,2908},$$

d'où

$$t_1 = -193^\circ,$$

c'est-à-dire qu'il se produisait un abaissement de température de $7^\circ,5$ à -193°! Chacun sans doute dira qu'il est impossible que cette température ait pu s'établir réellement, chacun dira que l'air devait s'échauffer, si peu que ce soit, pendant son passage à travers les orifices d'écoulement. — Je n'ai pas besoin de dire que j'ai été porté dès l'abord à faire cette réflexion critique. Dans le Mémoire que j'ai déjà indiqué ([1]), je cite une expérience où le gaz s'échappait par un orifice conique de bronze d'à peine $0^m,040$ de longueur avec $0^m,006$ de diamètre; or il m'a suffi de porter la température du métal à une centaine de degrés au-dessus de la température ambiante pour *modifier complètement la vitesse d'abaissement du gazomètre*.

Nous allons voir que cette objection, très spécieuse d'ailleurs, n'est applicable que pour certains orifices, et que dans ce cas elle tourne en quelque sorte contre elle-même.

Lorsqu'un gaz s'écoule par un orifice à minces parois, construit comme ceux que j'ai employés, il ne se trouve évidemment en contact avec le métal que sur une étendue

---

([1]) *Recherches expérimentales et analytiques sur les lois de l'écoulement et du choc des gaz en fonction de la température; Conséquences physiques et philosophiques qui découlent de ces expériences*, Grand in-4°, avec planches et figures, 1886; chez Gauthier-Villars, à Paris.

extrêmement petite et pendant un temps extrêmement court. Pour que la loi

$$w_1 = w_0 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092},$$

$$(1 + at_1) = (1 + at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}$$

puise être troublée, il faudrait que les radiations calorifiques du gaz lui-même intervinssent, ce qui n'est guère admissible. — Il n'en est plus ainsi quand il s'agit des orifices coniques, et surtout des orifices conico-cylindriques. En ce cas, les surfaces en contact avec le gaz en mouvement prennent plus d'importance, et lorsque l'écoulement ne dure pas assez longtemps pour que les parois puissent prendre partout la température du gaz qui les lèche, il peut très bien y avoir cession de chaleur de la part du métal (ou du corps solide) qui forme l'orifice. C'est précisément dans ces conditions qu'ont été faites mes expériences; la durée de l'écoulement était toujours très courte (*relativement*); les parois ont pu et dû céder de la chaleur à l'air abaissé par sa détente à une température de beaucoup inférieure à notre zéro. La loi

$$(1 + at_1) = (1 + at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908}$$

a dû être troublée. — Mais dans quel sens?

Le résultat frappant des expériences relatées dans ce travail, c'est que les vitesses réelles que reçoit la veine fluide sous de fortes charges sont toujours considérablement supérieures à celles qu'on trouve, non seulement avec la loi de Weisbach, mais même avec la loi (A). Ainsi, en reprenant l'exemple que j'ai cité plus haut, avec un orifiee conique convergent, nous avons trouvé

$$V = \frac{0,009830}{0,00004887}\left(\frac{0,750}{0,010}\right)^{0,7092} = 201,14 \cdot 21,208 = 4266^{m}.$$

La loi de Weisbach, nous le verrons tout à l'heure, nous donne

$$V_{(C)} = 639^{m},20,$$

et la loi (A) donne

$$V_{(A)} = 1869^{m},74.$$

On pourrait dire maintenant que c'est ma manière d'établir la vitesse qui est fausse; que par ce fait que le gaz reçoit de la chaleur des parois, ce n'est plus par $\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092}$ qu'il faut multiplier le volume de gaz à P_0 et à t_g débité réellement par le gazomètre. Mais il est facile de reconnaître que l'échauffement du gaz par les parois a pour résultat direct de faire croître l'exposant $\frac{c_v}{c_p} = 0,7092$. Supposons en effet que, par impossible, la cession de chaleur des parois soit telle que la température du gaz ne varie pas; le volume spécifique du gaz, en passant de P_0 à P_1, croîtra alors selon la loi de Mariotte, et c'est par $\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^1$ qu'il faudrait multiplier la vitesse initiale $V_g = \frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)}$ pour avoir la vitesse à la sortie de l'orifice. On aurait ainsi

$$V = 201,14.75 = 15085^{m},50!$$

L'objection que nous discutons doit, pour devenir valide, être faite sous une autre forme.

Le gaz, en passant par l'orifice conique ou cylindrique, reçoit de la chaleur. Sa température, au lieu de s'abaisser à

$$t_1 = \frac{1}{a}\left[(1+at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{0,2908} - 1\right],$$

ne descend qu'à t_x. Son volume spécifique, au lieu de devenir

$$w_1 = w_0\left(\frac{P_0}{P_1}\right)\frac{(1+at_1)}{(1+at_0)},$$

devient donc

$$w_x = w_0\left(\frac{P_0}{P_1}\right)\left(\frac{1+at_x}{1+at_0}\right) = w_0\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^y.$$

Mais comme nous ne disposons que d'une même charge hydrostatique ($P_0 - P_1$) qui détermine le mouvement de la veine, il résulte du principe de l'égalité de l'action et de la réaction que la vitesse qui, par suite de l'accroissement du volume spécifique, s'accroît dans le sens de l'écoulement, *doit diminuer* en sens opposé; le débit du gazomètre, mesuré en gaz à P_0 et à t_g, *doit diminuer*. C'est ce qui se vérifie de point en point, quand, par exemple, on chauffe artificiellement un orifice conique ou cylindrique, ou quand on compare simplement à ce point de vue les orifices à minces parois avec les orifices cylindriques ou coniques. Ainsi, avec l'orifice à minces parois de $0^{m^2},00001615$, nous avons, avec une différence de pression ($0^m,750 - 0^m,010$) en mercure, une vitesse

$$V_g = 264^m,30;$$

avec l'orifice conique de $0^{m^2},00004887$ et la même différence de charge, nous n'avons que

$$V_g = 201^m,14.$$

Pour avoir la vitesse de la veine à sa sortie, nous pouvons avec l'orifice à minces parois multiplier de plein droit $264^m,30$ par le nombre

$$\left(\frac{0,750}{0,010}\right)^{0,7092} = 21,208.$$

Il n'en est pas ainsi, quant à l'orifice conique. Par ce fait même qu'en raison de l'échauffement, la vitesse du gaz à P_0 et à t_g a été réduite à $201^m,14$, elle a été augmentée pour les particules au moment où elles quittent l'orifice et c'est par un nombre plus fort que 21,208 qu'il faut multiplier 201,14 pour trouver la vraie vitesse. — Supposons que la vitesse maxima soit seulement la même de part et d'autre, et posons

$$264,30 \cdot 21,208 = 5605,30 = 201,14\left(\frac{0,750}{0,010}\right)^x,$$

nous trouvons

$$x = 0,8505.$$

L'échauffement du gaz par son contact avec les parois fausse donc bien réellement la loi $\left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}$, mais en sens précisément inverse de ce qu'il faudrait pour légitimer les erreurs auxquelles conduisent les équations de vitesse (A), et (C) (Weisbach).

2° Une seconde objection se présente à nous. — On pourrait dire que les deux coefficients (m_0) et (m_1), que j'ai implicitement admis comme peu variables, varient au contraire fortement, à mesure que la vitesse du gaz s'accroît. L'orifice $(m_0 m_1 S)$, déterminé par une expérience faite avec des pressions peu différentes entre elles, serait alors à rejeter, et l'équation

$$V = V_g \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{c_v}{c_p}} = \frac{\delta W}{(m_0 m_1 S)} \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,7092},$$

qui nous a servi à déterminer V, serait vicieuse. — Si pourtant nous remarquons en quel sens il faudrait qu'elle fût vicieuse, pour expliquer les faits, nous arrivons à une conclusion bien opposée. Je spécifie encore par un exemple. Dans l'expérience sur l'orifice conique (de 9° de convergence), le gazomètre débitait *réellement* $0^{m^3},009830$ par seconde, dans les premiers moments de l'écoulement. En supposant constante la pression $P_1 = 0^m,010$ de la plus grande raréfaction et en posant aussi

$$P_0 = 0^m,750 = \text{const.},$$
$$t_g = 15°,75,$$

la loi de Weisbach nous donne

$$V_{(C)} = 735 \sqrt{(1 + 0,003665 \cdot 15°,75)} \left[1 - \left(\frac{0,010}{0,750}\right)^{0,2908}\right] = 639^m,20$$

et la loi (A) donne

$$V_{(A)} = 395{,}93 \sqrt{1{,}057724 \left(\frac{0{,}010}{0{,}750}\right)^{0{,}2908} \left[\left(\frac{0{,}750}{0{,}010}\right) - 1\right]} = 1869^{m}{,}74.$$

L'orifice de $0^{m^2}{,}00004887$ étant supposé faux, nous devons, pour faire répondre nos vitesses expérimentales à ces deux vitesses calculées, poser

$$\text{(C)} \qquad 639{,}20 = \frac{0{,}009830}{(m_0 m_1 S)} \left(\frac{0{,}750}{0{,}010}\right)^{0{,}7092},$$

d'où

$$(m_0 m_1 S) = 0^{m^2}{,}00032615;$$

$$\text{(A)} \qquad 1869{,}74 = \frac{0{,}009830}{(m_0 m_1 S)} (75)^{0{,}7092},$$

d'où

$$(m_0 m_1 S) = 0^{m^2}{,}0001150;$$

c'est-à-dire que, même avec la loi (A), il faut supposer que l'orifice admis était beaucoup *trop petit*. Si nous remarquons que la section réelle de notre orifice était à bien peu près $0^{m^2}{,}00004964$, et que le produit $(m_0 m_1)$ s'élevait à 0,985, c'est-à-dire presque à 1, nous conclurons qu'une supposition de cette nature est tout simplement absurde. Nous arriverions en effet à

$$(m_0 m_1) = \frac{0{,}00032615}{0{,}00004964} = 6{,}57,$$

$$(m_0 m_1) = \frac{0{,}0001115}{0{,}00004964} = 2{,}25,$$

ce qui est absolument impossible.

En résumé, on voit que les objections qui se présentent d'abord à l'esprit ne sont pas valables et tombent devant une discussion attentive des phénomènes. Ni la variabilité excessive, tout à fait hypothétique, des coefficients (m_0) et (m_1), ni la chaleur qu'on peut supposer cédée par les parois au gaz pendant sa détente, ne peuvent expliquer la divergence qui existe entre les résultats donnés par l'expé-

rience et ceux que donnent les équations (A), (C), (B) et (D).

Le résumé de ce travail expérimental, c'est que :

1° Ni la loi dite de Weisbach

$$\text{D)}\quad W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}\sqrt{2gEc_p 272,85(1+at_0)\left[1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_p-c_v}{c_p}}\right]},$$

ni la loi

$$\text{B)}\quad W = (m_0 m_1 S)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_v}{c_p}}\sqrt{2g\left(\frac{B_a}{\Delta_a}\right)(1+at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{c_p-c_v}{c_p}}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$$

ne donnent même approximativement le volume d'un gaz qui s'écoule, par un orifice donné, d'un réservoir où la pression est P_0 dans un autre où la pression est $P_1 < P_0$, lorsque P_0 est beaucoup plus grand que P_1. L'une et l'autre loi donnent au contraire des résultats très approximatifs, je dirais, presque exacts, lorsque P_0 est très peu différent de P_1.

2° La loi de Weisbach, relative à la vitesse, ou

$$\text{(C)}\qquad V = (m_0)\sqrt{2gEc_p T\left[1-\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\right]},$$

est complètement fausse, quand P_1 devient très petit, ou plus généralement quand le rapport $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$ devient très petit. La limite donnée par cette loi, pour $\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = 0$, n'existe pas.

3° A ce point de vue, la loi

$$\text{(A)}\quad V = (m_0)\sqrt{2g\left(\frac{B_a}{\Delta_a}\right)(1+at_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\gamma}\left[\left(\frac{P_0}{P_1}\right)-1\right]}$$

est plus approximativement juste, en ce qu'on trouve

$$V = \infty \quad \text{pour} \quad P_1 = 0,$$

fait qui a été confirmé par l'expérience, du moins dans les limites où elle a été exécutée.

La vraie loi d'écoulement des gaz, pour n'importe quelle différence de charge ($P_0 - P_1$), est donc encore inconnue. Cet énoncé, si décourageant au point de vue de l'Hydrodynamique, a lieu de nous étonner d'autant plus que la construction de l'équation (C) *semble* reposer sur les principes les plus rationnels, et que, pour le moment, on n'aperçoit point de vice dans cette construction, qui, avec quelques variations fort insignifiantes, a été suivie par plusieurs analystes de grand mérite.

Avec les données expérimentales auxquelles je suis parvenu, il m'eût été facile d'arriver à une loi empirique, traduisant approximativement les phénomènes. Dans l'état actuel de développement de nos Sciences physiques et mécaniques, de pareilles déterminations m'ont semblé absolument superflues.

Plusieurs conséquences importantes découlent des résultats auxquels nous venons d'arriver; je n'en signalerai qu'une en passant, me réservant de m'étendre sur ce sujet dans une autre publication.

Dans la théorie dite *cinétique*, admise à peu près généralement aujourd'hui, on considère les gaz comme constitués par des atomes (ou par des molécules, groupes d'atomes, ou par des particules, groupes de molécules) parfaitement élastiques, *indépendants* les uns des autres, animés d'un mouvement rectiligne et d'une vitesse qui dépend de la température ou pour mieux dire qui *constitue* la température. Ce sont les chocs de ces corpuscules contre les parois des réservoirs qui donnent lieu à la pression exercée en tous sens par les gaz, etc., etc. — Cette théorie est si connue, qu'il me suffit de l'esquisser ici pour être compris de tout le monde. — Voyons une de ses conséquences forcées.

Si nous supposons un gaz, de l'air atmosphérique sec,

par exemple, renfermé dans un réservoir et soumis à une pression constante, et si nous mettons ce réservoir en rapport avec un autre où la raréfaction est complète, il est de toute évidence que la vitesse d'écoulement ne pourra être ni supérieure, ni inférieure à la vitesse spécifique des corpuscules gazeux à la température où se trouve le gaz. Pour l'air atmosphérique à 0°, la vitesse théorique est de 485^m par seconde. Telle devrait donc être aussi la vitesse que prend le gaz en se précipitant dans le vide. Nous voyons que ce résultat est complètement controuvé, réfuté par l'expérience, puisque, pour des contre-pressions encore fort notables, nous avons déjà eu des vitesses de 6000^m. Nous voyons, en un mot, que la théorie moderne des gaz reçoit un démenti formel de l'expérience.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE MELLIQUE ET DES AUTRES ACIDES BENZO-CARBONIQUES EN ÉLECTROLYSANT L'EAU AVEC DES ÉLECTRODES DE CHARBON;

PAR MM. A. BARTOLI ET G. PAPASOGLI.

La synthèse la plus intéressante qu'on ait faite est celle de l'acétylène obtenue par M. Berthelot.

Des considérations théoriques et des études précédentes sur les polarités galvaniques nous ont conduits, en 1879 (¹), à la synthèse de l'acide mellique dans des conditions très simples.

Nous avons obtenu l'acide mellique $C^{12}H^6O^{12}$, ainsi que les autres acides benzocarboniques, en employant tout simplement l'eau distillée, du charbon très pur et une

(¹) *Nuovo Cimento*, 3ᵉ série, t. VIII, p. 278 (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1339).

puissante batterie électrique à grande force électromotrice.

Les charbons que nous employâmes étaient de cornue, ils avaient la forme de longues et minces baguettes que nous purifiâmes préalablement avec les alcalis, les acides et puis avec le chlore à haute température. Brûlé avec l'oxygène, ce charbon ne donna pas quantité appréciable d'hydrogène.

L'eau qui nous a servi a été distillée dans le laboratoire chimique de M. le professeur E. Bechi.

La pile était composée d'un grand nombre d'éléments Poggendorff et Bunsen; la force électromotrice de l'ensemble de ces éléments était à peu près 1200 daniells.

La capacité du voltamètre avec lequel nous avons opéré était de 5^{lit} et il contenait 3^{lit} d'eau dans laquelle plongeait une large lame de platine comme électrode négative et trois baguettes de charbon par électrode positive.

Le voltamètre, qui était refroidi avec de l'eau glacée, a été traversé pendant quarante-huit heures par le courant; le liquide prit, après les premières vingt-quatre heures, une légère coloration brune; à la fin de l'expérience il était presque noir et avait acquis une légère réaction acide, qui réduisait de beaucoup sa résistance électrique. En outre, la conductibilité du liquide nous permit de diminuer le courant à 100 bunsens, qui fonctionnèrent jusqu'à quatre-vingt-quatorze heures; après ce temps, le liquide étant devenu bon conducteur, 40 éléments bunsen suffirent alors; et après cinq jours 20 bunsens seulement pendant un mois. A la fin de l'expérience le charbon était entièrement désagrégé et au fond du voltamètre se trouvait un abondant dépôt, tandis que le liquide était devenu noir et fortement acide.

La forme acquise par le charbon était celle d'un cône renversé; on pouvait remarquer sur la surface des points très irisés.

Pendant l'expérience, nous recueillîmes et analysâmes les gaz développés aux électrodes : au pôle négatif on a trouvé seulement de l'hydrogène en volume égal à celui qui se développa dans un voltamètre normal introduit dans le même circuit : au pôle positif (charbon), le volume gazeux développé a été moins de la moitié de celui de l'hydrogène et il était composé d'un mélange de CO^2, CO et très peu d'oxygène.

Séparé par décantation, le liquide noir du dépôt charbonneux, réuni au fond du voltamètre et additionné de l'eau de lavage du même dépôt, a été évaporé à la concentration d'un litre; à ce degré de concentration il déposa une matière noire que nous appelâmes *mellogène,* parce qu'après une oxydation on peut la transformer en produits de la série des acides benzocarboniques et spécialement en acide mellique. Nous nous occuperons de cette matière dans le Mémoire suivant.

La liqueur de laquelle nous séparâmes le mellogène était fortement acide et colorée en rouge foncé; nous y avons trouvé quatre acides libres, F, φ, K, L, que nous séparâmes l'un de l'autre d'après la différente solubilité des sels.

En neutralisant le liquide acide avec une solution d'hydrate barytique, on obtient un abondant précipité d'un mélange des sels barytiques de F, φ, K. Les sels barytiques étaient changés en sels de soude par le carbonate de cette base.

Après les avoir acidulés avec l'acide acétique, ils furent additionnés d'une solution d'azotate calcique : il se produisit un abondant précipité qui augmenta pendant le repos (sel calcique de F). Après vingt-quatre heures, nous avons séparé le liquide acide du précipité, et ensuite, ayant neutralisé la liqueur avec l'hydrate de soude, nous avons ajouté à la solution de l'acétate de plomb.

Le précipité obtenu fut traité par l'acide sulfhydrique, et la liqueur acide obtenue nous donna avec l'ammoniaque

deûx sels : l'un cristallin (φ), l'autre incristallisable (K).

On obtient le quatrième acide L du liquide neutralisé dans lequel on a obtenu les sels barytiques F, φ, K, en le traitant avec le chlorure de fer.

Les propriétés et les analyses de ces acides et de ces sels nous ont conduits à les regarder comme les acides mellique (F), pyromellique (φ), hydromellique (K), hydropyromellique (L).

L'acide F, obtenu en décomposant son sel d'argent avec l'acide chlorhydrique, est blanc, pulvérulent, bien soluble dans l'eau; mais on ne le retire pas cristallisé de sa solution aqueuse. Il est soluble dans l'alcool à froid, et la solution alcoolique donne par une lente évaporation l'acide cristallisé en aiguilles soyeuses. L'alcool bouillant le transforme en une matière de couleur caramel. A 100°C., il ne perd pas de poids. A une température plus élevée, il se carbonise et une portion se sublime. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud sans le colorer. Il ne se dissout pas dans l'acide azotique et il se combine avec les alcalis en donnant des sels cristallisables. Son sel de soude chauffé avec de la chaux produit du benzol. Son sel ammoniacal est très bien cristallisé : système orthorombique. Il perd de l'eau de cristallisation facilement à la température ordinaire. Ses cristaux chauffés à 155°C., dans une étuve à air, sont décomposés en deux substances, l'une soluble et l'autre insoluble dans l'eau. La première est l'acide euchroïque. On peut facilement constater sa présence au moyen de la réaction caractéristique trouvée par Wöhler, c'est-à-dire qu'une goutte de solution appliquée sur une lame de zinc se manifeste par une très belle tache bleue, qui passe au cramoisi avec les alcalis. La substance insoluble est la paramide.

La solution aqueuse des sels ammoniacaux de l'acide F donne avec le sulfate de cuivre un précipité bleu-ciel, gélatineux, qui cristallise lentement.

Avec une solution ammoniacomagnésienne, on obtient un précipité blanc cristallin (Claus et Pope); avec le chlorure de calcium un précipité blanc, cristallin, insoluble dans l'acide acétique.

Toutes ces réactions et les analyses suivantes nous ont convaincu que l'acide F était de l'acide mellique.

Analyse de l'acide F.

I. 0gr,1800 d'acide libre, séché sur acide sulfurique, ont donné :

CO^2	0gr,2800
H^2O	0gr,0300

c'est-à-dire

	Pour 100.
C	42,42
H	1,81

II. 0gr,2010 d'acide libre ont donné :

CO^2	0gr,3102
H^2O	0gr,3260

c'est-à-dire

	Pour 100.
C	42,10
H	1,80

III. 0gr,2530 d'acide libre ont donné :

CO^2	0gr,3910
H^2O	0gr,0428

pour cela nous avons

	Pour 100.
C	42,15
H	1,88

IV. 0gr,3010 d'acide libre ont donné :

CO^2	0gr,4638
H^2O	0gr,0488

c'est-à-dire

	Pour 100.
C	42,02
H	1,80

V. $0^{gr},1990$ d'acide libre ont donné :

	CO^2	$0^{gr},3087$
	H^2O	$0^{gr},0342$
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	42,31
	H	1,91

VI. $0^{gr},1760$ d'acide libre ont donné

	CO^2	$0^{gr},2726$
	H^2O	$0^{gr},0290$
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	42,24
	H	1,83

L'acide mellique a pour formule

$$C^{12}H^6O^{12},$$

et contient

	Pour 100.
C	42,10
H	1,75

Analyse du sel d'argent de l'acide F.

I. $0^{gr},8032$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	CO^2	$0^{gr},4305$
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	14,62

II. $0^{gr},4160$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	CO^2	$0^{gr},2130$
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	14,10

III. $0^{gr},7260$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	CO^2	$0^{gr},3900$
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	14,65

IV. $0^{gr},4080$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

CO^2 .... $0^{gr},2220$

c'est-à-dire

Pour 100.

C 14,84

V. $0^{gr},7062$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

CO^2 .... $0^{gr},3780$

c'est-à-dire

Pour 100.

C 14,60

VI. $0^{gr},4030$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

CO^2 .... $0^{gr},2220$

c'est-à-dire

Pour 100.

C 14,89

VII. $0^{gr},2273$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

CO^2 .... $0^{gr},1209$

c'est-à-dire

Pour 100.

C 14,51

VIII. $0^{gr},9035$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

CO^2 .... $0^{gr},4823$

c'est-à-dire

Pour 100.

C 14,56

IX. $0^{gr},1820$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

Argent métallique. $0^{gr},1195$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ag 65,48

X. $0^{gr},2052$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

Argent .... $0^{gr},1350$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ag 65,80

XI. $0^{gr},1953$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	Argent............	$0^{gr},1284$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Ag................	65,74

XII. $0^{gr},2163$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

Argent............	$0^{gr},1425$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Ag................	65,87

XIII $0^{gr},3028$ de sel d'argent séché à 100° ont donné .

Argent............	$0^{gr},1991$

soit

	Pour 100.
Ag................	65,76

XIV. $0^{gr},3245$ de sel d'argent séché à 100° ont donné :

Argent............	$0^{gr},2132$

soit

	Pour 100.
Ag................	65,69

XV. 0,2068 de sel d'argent séché à 100° ont donné :

Argent............	$0^{gr},1361$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Ag................	65,81

XVI. $0^{gr}2375$ de sel d'argent séché à 100° ont donné .

Argent............	$0^{gr},1565$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Ag................	65,90

Le mellate d'argent séché à 100° a pour formule

$$C^{12}Ag^{6}O^{12},$$

et contient

	Pour 100.
C................	14,63
Ag................	63,85

Analyse du sel de calcium de l'acide F.

I. $0^{gr},2790$ de sel de calcium séché à 145° ont donné :

CaO.............. $0^{gr}1030$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,36

II. $0^{gr},3070$ de sel de calcium séché à 150° ont donné :

CaO.............. $0^{gr},1134$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,38

III. $0^{gr},2230$ de sel de calcium séché à 140° ont donné :

CaO.............. $0^{gr},0821$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,30

IV. $0^{gr},2101$ de sel de calcium séché à 150° ont donné :

CaO.............. $0^{gr},0772$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,24

V. $0^{gr},2475$ de sel de calcium séché à 150° ont donné :

CaO.............. $0^{gr},0912$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,31

VI. $0^{gr},3364$ de sel de calcium séché à 152° ont donné :

CaO.............. $0^{gr},1235$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,22

VII. $0^{gr},3013$ de sel de calcium séché à 145° ont donné :

CaO.............. $0^{gr},1104$

c'est-à-dire

Pour 100.

Ca................ 26,18

VIII. 0gr,3569 de sel de calcium séché à 150° ont donné :

	CaO	0gr,1312
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	Ca	26,25

Pour ne pas être trop prolixes, nous dirons seulement que les analyses des sels de baryum, de plomb, de cuivre, ainsi que la détermination de l'eau de cristallisation confirment la présence de l'acide mellique.

L'acide est bien cristallisé et soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il fond à 260°-280°. On peut l'obtenir en décomposant son sel d'argent. Il se combine avec les alcalis et la combinaison est cristallisable ; il ne donne pas de précipité avec le sulfate ferreux et de magnésie. Le sel d'argent chauffé avec l'iodure d'éthyle à 100°C. dans un tube fermé à la lampe nous a fourni un produit insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles au-dessous de 100°C.

Tous ces caractères appartiennent à l'acide pyromellique et les analyses suivantes confirment que φ est l'acide susdit.

I. 0gr,260 d'acide libre séché sur acide sulfurique ont donné :

	CO^2	0gr,3920
	H^2O	0gr,075
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	41,12
	H	3,206

L'acide pyromellique séché à la température ordinaire a pour formule

$$C^{10}H^6O^8 + 2H^2O,$$

et contient

	Pour 100.
C	41,38
H	3,45

II. $0^{gr},1117$ d'acide séché à 120°C ont donné :

CO^2..............	$0^{gr},192$
H^2O..............	$0^{gr},025$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C..................	47,18
H..................	2,50

III. $0^{gr},1915$ d'acide séché à 120° ont donné :

CO^2..............	$0^{gr},332$
HO^2..............	$0^{gr},043$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C..................	47,28
H..................	2,49

L'acide pyromellique séché à 120° perd les deux molécules d'eau, et $C^{10}H^6O^8$ donne

	Pour 100.
C..................	47,24
H..................	2,36

IV. $0^{gr},2115$ de sel d'argent séché à 120°C ont donné :

Argent métallique..	$0^{gr},1335$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Ag.................	63,12

V. $0^{gr},317$ de sel séché à 120°C ont fourni :

Argent métallique..	$0^{gr},2005$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Ag.................	63,25

Le pyromellate d'argent $C^{10}H^2Ag^4O^8$ contient

	Pour 100.
Argent...........	63,34

VI. $0^{gr},207$ de sel de plomb séché à 200°C. donnèrent :

PbO..	$0^{gr},135$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Pb................	60,50

Le pyromellate de plomb séché à 200°C a pour formule

$$C^{10}H^2Pb^2O^8 + H^2O,$$

et contient

	Pour 100.
Pb................	60,70

(Voir GMELIN, *Organ. Chem.* Supplement Band, Abt., S. 745-746).

VII. $0^{gr},207$ de sel de plomb séché à 200° ont donné :

CO^2..............	$0^{gr},132$
H^2O.............	$0^{gr},0110$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C.................	17,39
H....	0,597

Le pyromellate de plomb séché à 200°

$$C^{10}H^2Pb^2O^8 + H^2O$$

contient

	Pour 100.
C.................	17,59
H.................	0,586

L'acide K est gommeux, il se combine avec les alcalis et forme des sels cristallisables. La solution de ses sels neutres donne des précipités avec les sels de calcium et de baryum; ces précipités sont solubles dans l'acide acétique.

Les propriétés susdites et les analyses suivantes prouvent que K est l'acide hydromellique.

I. $0^{gr},207$ d'acide séché sur acide sulfurique ont donné :

CO^2..............	$0^{gr},3121$
H^2O^2.............	$0^{gr},0671$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C.................	41,12
H.................	3,60

II. 0,1031 d'acide ont donné :

	CO^2	0,1558
	H^2O	0,0335
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	41,20
	H	3,62

L'acide hydromellique $C^{12}H^{12}O^{12}$ contient

	Pour 100.
C	41,38
H	3,45

III. 0^{gr},1017 de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	Argent métallique	0^{gr},665
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	Ag	65,39

IV. 0,2531 de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	Argent métallique	0^{gr},1656
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	Ag	65,44

V. 0^{gr},2855 de sel d'argent séché à 100°C ont donné :

	CO^2	0^{gr},1550
	H^2O	0^{gr},0150
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	14,80
	H	0,584

VI. 0^{gr},320 de sel d'argent séché à 100° ont donné :

	CO^2	0^{gr},169
	H^2O	0^{gr},0179
c'est-à-dire		
		Pour 100.
	C	14,40
	H	0,62

L'hydromellate d'argent $C^{12}H^6Ag^6O^{12}$ contient

	Pour 100.
Ag................	65,45
C.................	14,54
H.................	0,60

VII. $0^{gr},3695$ de sel de plomb séché à 100°C. ont donné :

PbO.............	$0^{gr},2565$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Pb................	64,44

VIII. $0^{gr},3100$ du même sel ont donné :

PbO.............	$0^{gr},2155$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Pb................	64,53

IX. $0^{gr},5480$ du même sel ont donné :

CO^2..............	$0^{gr},2950$
H^2O.............	$0^{gr},0260$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C.................	14,68
H.................	0,53

X. $0^{gr},3470$ du même sel donnèrent :

CO^2..............	$0^{gr},1890$
H^2O.............	$0^{gr},0210$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C.................	14,85
H.................	0,673

XI. $0^{gr},3950$ du même sel donnèrent :

CO^2..............	$0^{gr},2160$
H^2O.............	$0^{gr},0230$

c'est-à-dire

	Pour 100.
C.................	14,91
H.................	0,647

L'hydromellate de plomb contient :

	Pour 100.
C	14,94
H	0,623
Pb	64,49

L'acide L est hygroscopique, ses sels sont presque tous solubles dans l'eau; ceux d'argent, de baryum, de plomb et de fer sont moins solubles que les autres, et on peut les obtenir par double décomposition avec une solution concentrée de sel alcalin. Les analyses nous conduisent à regarder L comme de l'acide hydropyromellique.

I. $0^{gr},463$ de sel de plomb séché à 150° ont donné :

PbO	$0^{gr},3100$

c'est-à-dire

	Pour 100.
Pb	62,15

L'hydropyromellate de plomb $C^{10}H^6Pb^2O^8$ contient :

	Pour 100.
Pb	61,97

II. $0^{gr},1800$ de sel de baryum séché à 100° C. donnèrent :

$BaCO^3$	0,1330
Ba	51,38

L'hydropyromellate de baryum $C^{10}H^6Ba^2O^8$ contient :

	Pour 100.
Ba	51,89

III. $0^{gr},500$ de sel d'argent séché à 100° C. ont donné :

Argent	0,3130
CO^2	0,3110
H^2O	0,0395

c'est-à-dire

	Pour 100.
C	16,964
H	0,878
Ag	62,60

L'hydropyromellate d'argent $C^{10}Ag^4H^6O^9$ contient :

	Pour 100.
C................	17,49
H................	0,875
Ag..............	62,97

Nous terminerons en disant que : dans l'électrolyse de l'eau distillée avec des électrodes de charbon de cornue, à l'électrode positive se dégage une quantité de gaz moindre qu'un demi-volume de l'hydrogène dégagé au pôle négatif, et que ce gaz est un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'un peu d'oxygène;

Une portion du charbon de l'électrode positive entre en combinaison et le reste se désagrège; dans le dépôt on trouve le mellogène, tandis que dans l'eau restent dissous des acides benzocarboniques, et particulièrement l'acide mellique $C^{12}H^6O^{12}$ en quantité remarquable et, en moindre proportion, les acides pyromellique, hydromellique et hydropyromellique.

SUR LA COMPOSITION ET LES PROPRIÉTÉS DU MELLOGÈNE, CORPS OBTENU PAR ÉLECTROSYNTHÈSE;

PAR MM. A. BARTOLI ET G. PAPASOGLI.

Dans le Mémoire précédemment publié : *Synthèse de l'acide mellique,* nous avons fait observer la présence d'un composé noir, soluble dans l'eau, qui était capable de produire l'acide mellique quand on l'oxydait : cette propriété nous l'a fait appeler *mellogène.*

Nous avons préparé ce produit très pur de la manière suivante : après avoir désagrégé avec une puissante batterie (1200 daniells), pendant l'électrolyse de l'eau distillée, environ 1^{kg} de carbone de cornue préalablement purifié,

nous avons filtré sur l'amiante le liquide noir obtenu; ce liquide évaporé presque à siccité laissa déposer le *mellogène,* mélangé avec l'acide mellique et les autres acides benzocarboniques. Nous avons séparé le mellogène des acides à l'aide de plusieurs lavages à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, dans laquelle le mellogène est insoluble. Après les lavages, il a été séché à l'étuve et, quand il commença à se dessécher, on l'a séparé du filtre pour l'empêcher d'y adhérer.

Nous avons extrait une plus grande quantité de mellogène en traitant avec l'eau distillée le résidu insoluble obtenu dans l'électrolyse de l'eau; ce résidu était un mélange de mellogène et de carbone pulvérulent; nous séparâmes le premier du second en ajoutant plusieurs fois de l'eau distillée au résidu, et, après avoir bien agité, on décantait, après vingt-quatre heures, les liquides noirs obtenus.

Le mellogène a été précipité de sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique et recueilli sur un filtre; il a été lavé avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau commençât à passer noire. Pour éliminer l'acide minéral, il est nécessaire de rejeter les premières eaux noires.

Propriété du mellogène. — Le mellogène préparé de la manière qui vient d'être décrite a les propriétés suivantes : Séché sur l'acide sulfurique, il devient solide et rappelle par sa couleur noire luisante le charbon de terre; il est très friable.

Il est insoluble dans les alcools méthylique, éthylique, amylique, dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et dans l'essence de térébenthine. Il est soluble dans l'eau qui demeure colorée en noir très intense; dans les solutions d'ammoniaque, de soude, de potasse et dans le carbonate sodique, qui sont aussi colorés en noir. L'acide sulfurique concentré le dissout facilement, mais l'addition d'un peu d'eau le précipite de nouveau inaltéré.

Quand il est bien séché il décrépite au contact de l'eau. Il ne fond pas, brûle avec difficulté, ne se boursoufle pas par la chaleur; il est amorphe, ne forme pas de produits cristallins avec les alcalis. En solution il se fixe avec ténacité sur les fibres végétales; sa propriété d'adhésion est tellement marquée que le filtre reste souvent soudé aux parois de l'entonnoir.

Sa solution aqueuse est neutre aux papiers réactifs et précipite complètement avec les solutions diluées suivantes : acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, azotique, phosphorique, chromique, oxalique, formique et avec les solutions de chlorure, bromure, iodure, sulfate, chromate, bichromate, azotate, sulfocyanure, ferrocyanure, bicarbonate, bisulfite, sulfate de potasse ou de soude; avec tous les sels solubles à acides minéraux de calcium et de barium et leurs hydrates; il précipite aussi avec les sels minéraux de magnésium, de zinc, de cadmium, de fer (au maximum et minimum), de manganèse, de cuivre, de plomb, d'argent, etc.

Il ne précipite pas de sa solution par les acides borique et carbonique, ni par les acides organiques suivants : acétique, propionique, lactique, tartrique, tannique, picrique, mellique, hydromellique, pyromellique, citrique, caproïque, butyrique, valérianique. Les alcools méthylique, éthylique, la glycérine, le saccharose, la dextrine, le phosphate de soude, l'oxalate d'ammoniaque ne le précipitent pas de sa solution aqueuse.

Tous ces précipités se dissolvent de nouveau dans l'eau quand, par des lavages, on a éliminé les réactifs et l'on trouve dans l'eau du mellogène pur; mais les précipités obtenus avec l'hydrate et le chlorure barytique, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, restent insolubles.

Analyse du mellogène.

Le mellogène séché sur l'acide sulfurique pendant plusieurs mois perd de l'eau à 100° C.; entre 132° C. et 160° C. son poids reste fixe, mais à 170° il recommence à perdre incessamment, en se décomposant.

Analyse de mellogène séché entre 132° *et* 160° C.

I. 0gr,2970 de mellogène séché à 140° C. ont donné :

CO^2	0gr,7230
H^2O	0gr,0310

Pour cela nous avons :

	Pour 100.
C	66,39
H	1,16
O	32,45

II. 0gr,4528 de mellogène séché à 160° C. ont donné :

CO^2	1,109
H^2O	0,041

	Pour 100.
C	66,77
H	1,005
O	32,23

III. 0gr,3160 du mellogène séché à 160° C. ont donné :

CO^2	0gr,7710
H^2O	0gr,0274

	Pour 100.
C	66,55
H	0,965
O	32,48

IV. $0^{gr},3015$ du mellogène séché à 150°C. ont donné :

CO^2....	$0^{gr},7356$
H^2O.............	$0^{gr},0277$

	Pour 100.
C.................	65,54
H.................	1,021

V. $0^{gr},2340$ du mellogène séché à 155°C. ont donné :

CO^2...............	$0^{gr},752$
H^2O..............	$0^{gr},0230$

	Pour 100.
C.................	66,67
H.................	1,092

VI. $0^{gr},1800$ du mellogène séché à 150°C ont donné :

CO^2...............	$0^{gr},4395$
H^2O....	$0^{gr},0168$

	Pour 100.
C.................	66,59
H.................	1,04

VII. $0^{gr},2110$ du mellogène séché à 150°C. ont donné :

CO^2..............	$0^{gr},5155$
H^2O.............	$0^{gr},0195$

	Pour 100.
C.................	66,63
H.................	1,027

VIII. $0^{gr},2020$ du mellogène séché à 145°C. ont donné :

CO^2....	$0^{gr},4927$
H^2O..............	$0^{gr},0197$

	Pour 100.
C.................	66,52
H..........	1,081

IX. $0^{gr},2610$ du mellogène séché à 140° C. ont donné :

CO^2	$0^{gr},6360$
H^2O	$0^{gr},0260$

	Pour 100.
C	66,46
H	1,107

Dans la Table suivante nous rapportons les analyses centésimales du carbone et l'hydrogène.

	Pour 100.	
	C.	H.
I	66,39	1,16
II	66,77	1,01
III	66,55	0,97
IV	66,54	1,02
V	66,67	1,09
VI	66,59	1,04
VII	66,63	1,03
VIII	66,52	1,08
IX	66,46	1,11

Ces analyses conduisent à la formule $(C^{11}H^2O^4)^x$, qui renferme :

	Pour 100.
C	66,67
H	1,01

Analyse du mellogène séché à 100° C.

I. $0^{gr},2190$ du mellogène ont donné :

CO^2	$0^{gr},5115$
H^2O	$0^{gr},0300$

	Pour 100.
C	63,70
H	1,52

II. $0^{gr},433$ du mellogène ont donné :

CO^2	$1^{gr},009$
H^2O	$0^{gr},057$

	Pour 100.
C..................	63,55
H..................	1,47

III. 0^{gr},296 du mellogène ont donné :

CO^2...............	0^{gr},686
H^2O...............	0^{gr},037

	Pour 100.
C..................	63,21
H..................	1,39

Ces analyses conduisent à la formule $(C^{11}H^2O^4)^2 + H^2O$ contient :

	Pour 100.
C..................	63,77
H..................	1,45

Analyse du mellogène séché à la température ordinaire sur l'acide sulfurique.

I. 0^{gr},3530 du mellogène séché à $+10°$C. ont donné :

CO^2...............	0^{gr},7615
H^2O...............	0^{gr},0700

	Pour 100.
C..................	58,83
H..................	2,204

II. 0^{gr},347 du mellogène ont donné :

CO^2...............	0^{gr},748
H^2O...............	0^{gr},071

	Pour 100.
C..................	58,79
H..................	2,27

III. 0^{gr},338 du mellogène ont donné :

CO^2...............	0^{gr},722
H^2O...............	0^{gr},0615

	Pour 100.
C..................	58,26
H..................	2,22

A la formule $2C^{11}H^2O^4 + 3H^2O$ correspond

	Pour 100.
C.................	58,67
H.................	2,22

De toutes ces analyses nous pouvons conclure que, la formule la plus simple par laquelle on puisse représenter le mellogène séché à 140° est $C^{11}H^2O^4$, et que, à la température ordinaire pour deux de ses molécules, on trouve trois molécules d'eau.

Nous avons déjà dit que le mellogène produit avec l'hydrate barytique un précipité insoluble dans l'eau. Ce composé, que nous avons obtenu en ajoutant la solution d'hydrate barytique dans celle du mellogène, a été analysé, après l'avoir bien lavé avec de l'eau bouillie et dans une atmosphère exempte de CO^2.

Le produit barytique après dessiccation à 200°C., température à laquelle il ne perd pas davantage, a donné pour

		Pour 100.
I.	0^{gr},292 de matière	
	0,170 de $BaCO^3$ et	Ba = 40,49
II.	0,3530 de matière	
	0,2035 de $BaCO^3$ et	Ba = 40,09

On peut donner à ce produit la formule $C^{11}BaO^4$.

Si l'on compare la formule de l'acide graphitique de Brodie $C^{11}H^4O^5$ avec celle du mellogène séché à 140°C., on y voit une certaine analogie; la première diffère de la seconde par une molécule d'eau en plus, et comme le mellogène, l'acide graphitique se combine avec l'hydrate barytique pour produire le composé $C^{11}BaH^2O^5$.

Cependant entre ces deux corps existent des différences très marquées que nous résumons ci-dessous :

Mellogène séché à 140° $C^{11}H^{2}O^{4}$	*Acide graphitique séché à 100°.* $C^{11}H^{4}O^{5}$.
1° Noir, amorphe, fracture conchoïdale.	1° Cristallisé en lamelles.
2° Par oxydation, se transforme en produits acides solubles dans l'eau.	2° Il ne se transforme pas davantage.
3° Chauffé, il ne se boursoufle pas.	3° Chauffé, se boursoufle beaucoup en se transformant en acide pyrographitique (Berthelot).

Transformation du mellogène par l'action des oxydants.

L'oxygène ordinaire est suffisant pour oxyder le mellogène quand celui-ci est humide; l'oxydation est lente. Outre les produits acides oxygénés, on trouve aussi des produits azotés, si l'oxydation a été faite par l'air atmosphérique.

Nous avons choisi l'hypochlorite de soude pour oxyder le mellogène, parce que, de tous les oxydants, il est le seul qui n'agisse pas sur les charbons de bois et de cornue purifiés au chlore à très haute température, ni même sur le graphite.

Dans la réaction du mellogène avec la solution concentrée d'hypochlorite de soude, le liquide s'échauffe tellement que, si l'on en a pris une quantité convenable, il peut entrer en ébullition. Si le liquide est alcalin par le carbonate de soude, la réaction s'accomplit avec effervescenee. Après la réaction tumultueuse, on chauffe au bain-marie, pour la compléter, et l'on obtient ainsi un liquide légèrement coloré en jaune.

Le liquide neutralisé donne avec un sel soluble de baryum un abondant précipité blanc que nous avons

décomposé, après l'avoir suffisamment lavé, par le carbonate de soude, à l'aide d'une ébullition prolongée.

Après la transformation des produits barytiques en produits sodiques, le liquide fut neutralisé avec l'acide acétique et chauffé pour chasser le CO^2; ensuite, quand le liquide fut refroidi, nous y avons ajouté une solution de chlorure calcique, laissant le mélange en repos pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, dans le liquide s'était formé un précipité cristallin. Après les analyses et après avoir constaté la transformation de cet acide en acide *eucronique* et *paramide*, nous avons conclu que c'était du *mellate calcique* ([1]).

Les analyses du liquide, dans lequel s'est formé le mellate de calcium, ont prouvé que nous avions raison de croire que ce liquide renferme les acides hydromellique, pyromellique, ainsi que l'acide hydropyromellique.

On peut donc représenter la réaction par ces équations :

$$\underbrace{2C^{11}H^2O^4}_{\text{Mellogène}} + 4H^2O + 8O = \underbrace{C^{12}H^6O^{12}}_{\text{Acide mellique}} + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide pyromellique}}$$

$$\underbrace{2C^{11}H^2O^4}_{\text{Mellogène}} + 9H^2O + 3O = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Acide hydromellique}} + \underbrace{C^{10}H^{10}O^8}_{\text{Acide hydropyromellique}}.$$

Ces acides sont les mêmes qu'on obtient dans les électrolyses de l'eau et des solutions alcalines.

Quand l'oxydation du mellogène n'est pas complète, on obtient des produits intermédiaires entre le mellogène

$$C^{11}H^2O^4,$$

([1]) Voir *Nuovo Cimento*, année 1881, p. 207.

l'acide mellique $C^{12}H^{2}O^{12}$ et les autres acides benzocarboniques.

Ces produits se trouvent toujours, mais en petites quantités, dans les électrolyses de l'eau et des solutions alcalines, avec des électrodes de carbone, ainsi que dans l'oxydation du mellogène humide par l'oxygène atmosphérique, ou par l'oxydation incomplète au moyen de l'hypochlorite de soude. On peut les obtenir abondamment en oxydant le mellogène avec l'acide azotique ($d = 1,3-1,4$). Parmi ces produits, nous avons trouvé :

1° Un composé amorphe A soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; fusible avec réaction acide. Les analyses nous ont conduits à la formule

$$C^{11}H^{6}O^{9};$$

2° Un composé α amorphe soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; fusible avec réaction acide. Sa composition correspond à la formule $C^{11}H^{6}O^{7}$ et son sel d'argent à

$$C^{11}Ag^{3}H^{3}O^{7};$$

3° Un composé noir qui ressemble au mellogène; mais il est soluble dans l'eau et les alcools, il n'est pas soluble dans l'éther; il précipite de sa solution avec les acides minéraux.

Tous ces composés se transforment, par l'oxydation, à l'aide de l'hypochlorite, en acide mellique et autres acides de la série benzocarbonique, comme le mellogène lui-même.

....

SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES HYDROCARBURES C^nH^{2n+2} DES PÉTROLES D'AMÉRIQUE;

PAR MM. A. BARTOLI ET E. STRACCIATI.

Les propriétés physiques des pétroles ont été l'objet de beaucoup de recherches de la part de MM. Sainte-Claire Deville, Mendeleeff, Bolley, Beillstein et Kurbatow, etc.

Tous ces expérimentateurs ont étudié les portions qui distillaient entre des limites assez étendues de température, comme une dizaine de degrés, et l'on ne peut dire que peu de chose sur les propriétés des hydrocarbures des pétroles bien séparés les uns des autres.

Pelouze et Cahours (1), dans un remarquable Mémoire sur les pétroles d'Amérique, ont séparé de ces pétroles et étudié chimiquement treize hydrocarbures de la série du méthane, dont chacun avait un point d'ébullition bien déterminé, et la densité de la vapeur et la composition centésimale correspondant à la formule, etc.

Nous nous sommes proposé d'étudier les principales des propriétés physiques des hydrocarbures qu'on peut obtenir en quantité suffisante des pétroles, en les déterminant toutes sur la même portion de liquide.

La partie la plus laborieuse de notre travail a été la préparation des liquides. Nous avons pris plusieurs centaines de kilogrammes de pétrole d'Amérique (Pensylvanie) que nous avons soumis à la distillation dans une chaudière de cuivre : nous avons recueilli séparément les portions qui distillaient de 20° en 20° environ, nous les

(1) PELOUZE et CAHOURS, *Recherches sur les pétroles d'Amérique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 1; 1864).

avons purifiées en les traitant par l'acide sulfurique concentré, ensuite par l'acide nitrique. Enfin, ils ont été lavés à grande eau et avec de la soude et soumis de nouveau à la distillation fractionnée, en employant cette fois les rectificateurs de Henninger et Le Bel.

Après huit à dix rectifications, procédant toujours entre des limites de température plus restreintes, on a fait les dernières sur le sodium.

Les liquides ainsi obtenus étaient tout à fait sans couleur : les plus volatils d'entre eux possédaient un point d'ébullition constante; pour les autres, la température d'ébullition oscillait entre 2° à 3°.

La densité de la vapeur et le poids spécifique à l'état liquide étaient suffisamment voisins de ceux trouvés par Pelouze et Cahours, et les différences étaient tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre.

Nous allons donner quelques renseignements sur les méthodes et sur les appareils employés, puis nous exposerons une Table contenant les résultats trouvés.

Densité, dilatations et volumes moléculaires à l'ébullition. — La densité pour chaque liquide a été mesurée à 0° et à la température d'environ 15° et 30°, à l'aide d'un flacon de Regnault, dont on avait à l'avance étudié la dilatation.

Les densités D_t ont été exprimées par la formule

$$D_t = D_0(1 - \alpha t - \beta t^2)$$

(pour les valeurs des coefficients α, β, *voir* le Tableau, p. 382).

Nous avons aussi mesuré la densité à la température d'ébullition, et nous avons calculé les coefficients de dilatation entre 0° et 30°, et entre 0° et l'ébullition, et nous pouvons dire que ces coefficients (*voir* le Tableau) pour les hydrocarbures du pétrole $C^n H^{2n+2}$ décroissent régulièrement, tandis que le poids moléculaire augmente.

De la densité à l'ébullition, nous avons déduit le volume moléculaire à l'ébullition. Les valeurs trouvées (*voir* le Tableau) ne sont pas d'accord avec la formule de Kopp : $V = 11\,a + 5,5\,b$.

Constantes capillaires. — Les constantes de capillarité ont été déterminées par la méthode de Quincke [1]; les hauteurs étaient mesurées avec un cathétomètre construit par M. Perreaux; les diamètres des tubes capillaires étaient mesurés à l'aide d'un microscope de Merz (c'est le modèle du plus haut prix construit par Merz) auquel on a adapté une vis micrométrique dont le pas a été étudié avec le millimètre divisé en 100 parties construit par la fabrique de Genève (Plain-Palais).

Nous avons trouvé que les deux constantes de capillarité a et α (*voir* le Tableau), mesurées à la température ordinaire, croissent sans cesse en passant d'un hydrocarbure au suivant : cela est en contradiction avec la règle 7, que Wilhelmy [2] avait donnée comme générale.

Coefficients de frottement. — Les coefficients de frottement ont été mesurés avec un appareil en verre, tout à fait pareil à celui qu'on trouve décrit dans tous les Traités [3].

On mesurait le temps qu'employait à s'écouler un volume déterminé de liquide à travers un tube capillaire horizontal, sous une pression constante et connue : le rapport entre ce temps et le temps qu'employait à s'écouler l'eau dans les mêmes conditions a été nommé *viscosité spécifique* (*specifische Zähgikeit*) par MM. Pribram et Handl [4]. De ces rapports, on déduit aisément le coefficient de frottement. En déterminant ces coefficients à la

---

(1) QUINCKE, *Pogg. Ann.*, Bd. 139, S. 80 (1870) et Bd. 160, S. 337 et 560.

(2) WILHELMY, *Annales de Chimie et de Physique.*

(3) JAMIN, *Cours de Physique*, t. I, 2e fasc., p. 100; 3e édition, 1883.

(4) PRIBRAM et HANDL, *Beiblätter*, Bd. 3, S. 329.

température de 22° à 23°, nous avons trouvé (*voir* le Tableau) qu'ils croissent avec rapidité et avec beaucoup de régularité avec le poids moléculaire de l'hydrocarbure.

Indices de réfraction. — Les indices de réfraction ont été mesurés en appliquant la méthode de la déviation minimum pour le rayon D.

Comme spectromètre, nous avons employé un grand appareil de Jamin pour l'étude de la réflexion métallique, construit par Duboscq : le cercle divisé a le diamètre de $0^m,30$, et, à l'aide du vernier et du microscope, on peut juger les 30″.

Le liquide était contenu dans un beau prisme en verre, construit par Merz si parfaitement que, lorsqu'il était vide, il déviait tout à fait les rayons.

L'angle du prisme a été mesuré dix fois, et l'on a pris la moyenne des valeurs trouvées, qui était 60°3′42″ : la déviation minimum pour chaque liquide a été mesurée trois à quatre fois, et l'on a pris aussi la moyenne pour calculer les indices de réfraction.

En parcourant la Table on aperçoit que l'indice de réfraction pour la raie D à la température de 16° à 17°, pour les hydrocarbures des pétroles, croît avec le poids moléculaire.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique des neuf hydrocarbures les moins volatils a été déterminée en les employant comme liquide calorimétrique, et en mesurant l'échauffement produit par une masse de platine, chauffée à 100°, qu'on y laissait tomber.

Les calorimètres étaient tout à fait pareils à ceux décrits par M. Berthelot dans sa *Mécanique chimique* (t. I, p. 139 à 276). Les vases calorimétriques et les flacons en platine possédés par notre Cabinet sont construits d'un seul morceau, c'est-à-dire sans aucune soudure, et l'on peut, au besoin, y mettre du mercure. Ils ont été fabriqués à Londres, et nous croyons que c'est la première fois qu'on

a obtenu des vases en platine si grands (il y en a un d'un litre) sans aucune soudure.

L'étuve où l'on chauffait la masse de platine (24 sphères de 6^{mm} de diamètre) qu'on plongeait dans le calorimètre est celle de Regnault, avec quelque modification, que nous employons depuis quelques années.

La chaleur spécifique des petites sphères en platine avait été déterminée à l'avance entre les mêmes limites de température, et c'était 0,032158.

Les thermomètres employés avaient été construits par Baudin; ils sont divisés en cinquantièmes de degré, et nous les avons comparés avec un thermomètre-étalon construit par le Dr Geissler en 1875, qui avait été comparé avec le thermomètre à air.

Les équivalents en eau du vase calorimétrique ont été calculés en prenant, pour la chaleur spécifique du platine, le nombre 0,03150, que nous avons trouvé en le déterminant entre 10° et 35° sur la même plaque avec laquelle on a construit à Londres tous les appareils calorimétriques en platine possédés par notre Cabinet.

La valeur en eau de la partie plongée du thermomètre se déterminait aussi avec exactitude, le constructeur ayant, suivant son usage, indiqué le poids de la cuvette, de la tige et du mercure, et ayant envoyé avec les thermomètres un morceau du verre employé dans la fabrication, dont nous avons mesuré la chaleur spécifique.

Pour les autres hydrocarbures plus volatils, la chaleur spécifique a été déterminée par la méthode de M. Berthelot. Les flacons étaient d'un seul morceau et construits avec le même platine qu'on a employé dans la fabrication des autres appareils : le calorimètre employé était égal aux précédents.

Dans toutes ces déterminations, nous avons fait usage des indications données par M. Berthelot dans son Ouvrage.

Des valeurs trouvées pour la chaleur spécifique de ces

hydrocarbures, on déduit qu'elle est à peu près la même pour tous.

Propriétés électriques. — Les hydrocarbures $C^n H^{2n+2}$ qu'on tire des pétroles ne conduisent pas le courant électrique. Pour le démontrer, nous avons employé spécialement la même méthode que l'un de nous [1] avait déjà indiquée. Le liquide est contenu dans un petit tube en verre où plongent deux fils de platine, parfaitement isolés, en communication avec une pile dont la force électromotrice équivalait à environ 800 daniells, et avec un galvanomètre du Bois-Reymond très sensible ; dans ces conditions, on n'observe aucune déviation, ni à froid, ni à chaud : d'où l'on déduit que ces hydrocarbures ne conduisent pas.

Pour trois de ces hydrocarbures, nous avons aussi déterminé le pouvoir inducteur spécifique, qui se trouve d'accord avec la règle de Maxwell.

Les faits principaux que nous venons d'exposer peuvent se résumer de la manière suivante :

Dans les hydrocarbures $C^n H^{2n+2}$ tirés des pétroles avec l'accroissement du poids moléculaire :

1° Les coefficients de dilatation entre 0° et 30° et entre 0° et la température d'ébullition décroissent régulièrement ;

2° Les volumes moléculaires à la température d'ébullition ne sont pas égaux à ceux calculés d'après la règle de Kopp ; à l'augmentation de CH^2 ne correspond pas toujours la même augmentation du volume moléculaire, et les différences sont supérieures aux erreurs d'observation ;

3° Les constantes capillaires a^2 et α, mesurées à la température ordinaire, croissent avec continuité : ce fait est

---

(1) BARTOLI, *Sull' elettrolisi dell' aqua dell' acido borico* et *Gazzetta chimica*, t. XIII ; gennaio 1882.

en contradiction avec la règle 7°, donnée par Wilhelmy comme générale;

4° Les coefficients de frottement, à la température de 22° à 23°, croissent avec rapidité et avec beaucoup de régularité;

5° L'indice de réfraction, mesuré pour le rayon D, croît régulièrement dans la série des hydrocarbures $C^n H^{2n+2}$ tirés des pétroles;

6° Ils ont à peu près la même chaleur spécifique;

7° Ils ne conduisent pas le courant électrique;

8° Ils ont des pouvoirs inducteurs spécifiques qui suivent la règle de Maxwell.

Nous terminons par la Table suivante, dans laquelle sont consignés les résultats numériques des expériences.

SUR QUELQUES FORMULES

DONNÉES PAR M. D. MENDELEEF POUR EXPRIMER LA DILATATION DES LIQUIDES ET PAR MM. T.-E. THORPE ET A.-W. RUCKER POUR DÉDUIRE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE DE LA DILATATION THERMIQUE;

PAR MM. A. BARTOLI ET E. STRACCIATI.

M. Mendeleeff a publié dans les *Annales* (¹) un Mémoire très intéressant sur la dilatation des liquides.

Il peut se résumer dans les propositions suivantes :

Proposition (A). — Deux liquides quelconques qui se dilatent également entre 0° et 10° (par exemple) se dilateront aussi également entre 0° et $t°$, et si la dilatation du premier est plus grande ou plus petite que celle du second entre 0° et 10°, elle sera aussi plus grande ou plus petite entre 0° et $t°$.

Proposition (B). — Soient $V_0, V_1, V_2, \ldots, V_n$ les volumes d'un liquide aux températures $0, t_1, t_2, \ldots, t_n$: si un autre liquide a les mêmes volumes aux températures $0, t'_1, t'_2, \ldots, t'_n$, on aura

$$\frac{t'_1}{t_1} = \frac{t'_2}{t_2} = \frac{t'_3}{t_3} = \ldots = \frac{t'_n}{t_n}.$$

Proposition (C). — Le volume V_t d'un liquide à la température t s'exprime (en prenant le volume à 0° pour unité par la formule

$$V_t = \frac{1}{1 - Kt},$$

avec K constante pour toutes les températures.

MM. Thorpe et Rücker, en combinant la formule pré-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. II, p. 271.

cédente de Mendeleeff avec la suivante de Van der Waals

$$\frac{1}{V}\frac{dV}{dt}T_c = C,$$

en ont déduit celle-ci

$$T_c = \frac{TV_t - 273}{a(V_t - 1)},$$

avec laquelle on peut calculer la température critique T_c d'un liquide dont on connaît la dilatation thermique.

Nous examinerons successivement ces propositions de Mendeleeff et la formule de Thorpe et Rücher.

La proposition (A) ne peut être admise que par approximation. Il est aisé de voir qu'elle se déduit de la formule de Van der Waals.

La proposition (B), si elle était juste en général, entraînerait des relations entre les coefficients des formules qui expriment le volume d'un liquide en fonction de la température, relations qui ne subsistent pas en général.

Si l'on répète les calculs de Mendeleeff pour quelque liquide dont on connaît la dilatation jusqu'aux températures élevées, on s'aperçoit que les rapports $\frac{t_n}{t'_n}$ ne sont pas constants comme le suppose Mendeleeff. Les calculs sont consignés dans la Table suivante :

		$V_{t_1} = 1,1025.$	$V_{t_2} = 1,0250.$	$V_{t_3} = 1,050.$	$V_{t_4} = 1,100.$	$V_{t_5} = 11,150.$	$V_{t_6} = 1,200.$
Ether (Hirn)............		$t_1 = 8^{\circ},9$	$t_2 = 17^{\circ},2$	$t_3 = 32^{\circ},5$	$t_4 = 59^{\circ},3$	$t_5 = 81^{\circ},6$	$t_6 = 100^{\circ},1$
Alcool (Hirn)............		$t'_1 = 14,4$	$t'_2 = 26,1$	$t'_3 = 46,7$	$t'_4 = 82,8$	$t'_5 = 112,6$	$t'_6 = 135,4$
		$\frac{t_1}{t'_1} = 0,618$	$\frac{t_2}{t'_2} = 0,659$	$\frac{t_3}{t'_3} = 0,696$	$\frac{t_4}{t'_4} = 0,716$	$\frac{t_5}{t'_5} = 0,725$	$\frac{t_6}{t'_6} = 0,739$
Sulfure de carbone (Hirn).		$t'_1 = 10,5$	$t'_2 = 20,8$	$t'_3 = 40,4$	$t'_4 = 76,0$	$t'_5 = 106,5$	$t'_6 = 132,2$
		$\frac{t_1}{t'_1} = 0,848$	$\frac{t_2}{t'_2} = 0,827$	$\frac{t_3}{t'_3} = 0,804$	$\frac{t_4}{t'_4} = 0,780$	$\frac{t_5}{t'_5} = 0,766$	$\frac{t_6}{t'_6} = 0,757$
Chlorure de carbone (Hirn).		$t'_1 = 11,3$	$t'_2 = 21,9$	$t'_3 = 41,8$	$t'_4 = 77,3$	$t'_5 = 108,2$	$t'_6 = 134,8$
		$\frac{t_1}{t'_1} = 0,788$	$\frac{t_2}{t'_2} = 0,785$	$\frac{t^3}{t'_3} = 0,777$	$\frac{t_4}{t'_4} = 0,767$	$\frac{t_5}{t'_5} = 0,754$	$\frac{t_6}{t'_6} = 0,743$
Eau (Hirn)...............		$t'_1 = 51,4$	$t'_2 = 74,1$	$t'_3 = 108,6$	$t'_4 = 158,5$	$t'_5 = 196,8$	
		$\frac{t_1}{t'_1} = 0,173$	$\frac{t_2}{t'_2} = 0,232$	$\frac{t_3}{t'_3} = 0,299$	$\frac{t_4}{t'_4} = 0,374$	$\frac{t_5}{t'_5} = 0,415$	
Aniline (Thorpe).........		$t'_1 = 14,4$	$t'_2 = 28,6$	$t'_3 = 56,2$	$t'_4 = 107,3$	$t'_5 = 152,3$	
		$\frac{t_1}{t'_1} = 0,618$	$\frac{t_2}{t'_2} = 0,601$	$\frac{t_3}{t'_3} = 0,579$	$\frac{t_4}{t'_4} = 0,553$	$\frac{t_5}{t'_5} = 0,535$	
Alcool allylique (Thorpe)..		$t'_1 = 12,2$	$t'_2 = 24,0$	$t'_3 = 46,6$	$t_4 = 86,0$		
		$\frac{t_1}{t'_1} = 0,729$	$\frac{t_2}{t'_2} = 0,717$	$\frac{t_3}{t'_3} = 0,697$	$\frac{t_4}{t'_4} = 0,689$		

La formule de Mendeleeff $V_t = \frac{1}{1-kt}$ peut s'écrire

$$V_t = 1 + kt + k^2t^2 + k^3t^3 + \ldots,$$

tandis que Pierre, Kopp, Hirn, Thorpe, etc., ont exprimé le volume d'un liquide à l'aide de la formule

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4.$$

Dès lors on devrait avoir

$$\frac{b}{a} = \frac{c}{b} = \frac{d}{c} = k = a,$$

relation qui ne se vérifie pas.

Nous ajouterons que, si l'on calcule le coefficient k de la formule de Mendeleeff, on trouve qu'il augmente avec la température.

Dans la Table suivante on a calculé k pour quelques liquides dont la dilatation a été étudiée par M. Hirn, sous la pression de $11^m,5$ de mercure. En même temps, on a calculé la température critique correspondante à l'aide de la formule de Van der Waals.

	t.	K_0, t calculé entre 0° et t°.	T_c températ. critique absolue.	$t_c = T_c - 273$.
1	+100°	0,0004136	1345°,2	1072°,2
	120	4711	1198,7	925,7
	140	5259	1087,2	814,2
	160	5759	1004,7	731,7
	180	6251	936,4	663,4
	200	6859	865,4	592,4
ool C^6H^5OH........... .	+ 50	0,001029	621,9	348,9
	100	1130	578,3	305,3
	150	1293	523,0	250,0
	200	1614	446,3	173,3

	t.	K_0, t calculé entre 0° et t°.	T_c températ. critique absolue.	$t_c = T_{\ldots}$
Éther $C^4H^{10}O$	+ 21°,55	0,001432	485°,6	21
	34,95	1471	476,5	20
	60,67	1537	461,8	18
	82,90	1602	448,6	17
	102,59	1674	434,9	16
	123,20	1770	418,9	14
	133,66	1826	410,4	13
Essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$.	+ 40	0,0008223	744,5	47
	80	8901	698,2	42
	120	9228	678,2	40
	160	9461	665,0	39

	t.	K_0, t calculé entre 0° et t°.	T_c temp. critique absolue.	$t_c = T_c - 273$.	t_c trou[...] expé[...] mental[...]
Ammoniaque AzH^3 Andreeff (¹)..........	+ 5°	0,002078	377°,1	104°,1	
	10	2095	374,1	101,1	
	15	2129	371,3	98,3	
	20	2153	368,7	95,7	
Oxyde azoteux N^2O Andreeff (¹)	+ 5	0,004132	257,5	—15,5	
	10	4334	251,8	—21,2	
	15	4743	241,9	—31,1	
	20	5365	229,7	—43,3	
Anhydride carbonique CO^2 Andreeff (¹).....	+ 5	0,005228	231,6	—41,4	+31° An[...]
	10	5527	226,9	—46,1	+31° Sa[...]
	15	5889	221,4	—51,6	
	20	6358	215,1	—57,9	
	25	6928	208,6	—64,4	
Chlor. d'éthyle C^2H^5Cl Drion (¹)............	+10	0,001512	467,2	194,2	+182°,6
	30	1567	455,5	182,5	Sajotsch[...]
	50	1613	446,5	173,5	
	70	1663	437,1	164,1	
	90	1729	425,7	152,7	
	110	1777	412,1	139,1	
	130	1932	395,5	122,3	

(¹) Andreeff et Drion.

Dans cette Table, on aperçoit que la formule de Mendeleeff $V = \frac{1}{1 - kt}$ et la formule de Thorpe et Rücker sont tout à fait inexactes pour les températures au-dessus de la température d'ébullition ordinaire.

Pour les températures au-dessous du point ordinaire d'ébullition, ces deux formules s'appliquent au contraire avec une approximation suffisante.

Dans les cas où la formule de Mendeleeff $V = \frac{1}{1 - kt}$ est applicable, *on démontre aisément que le module de dilatation x de la formule* $V_T = \frac{1}{1 - xT}$ (*où* T *est la température comptée du zéro absolu*) *est, pour les différents liquides, en raison inverse de la température critique absolue.*

Pour les liquides dont on connaît la dilatation thermique et auxquelles est applicable la formule de Van der Waals,

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = C,$$

on peut, en connaissant une valeur approximative de la température critique (qui peut s'obtenir de différentes manières), s'approcher autant qu'on le voudra de la vraie valeur de la température critique.

LES TEMPÉRATURES CRITIQUES ET LES VOLUMES MOLÉCULAIRES AUX DEGRÉS CRITIQUES (1) POUR LES HYDROCARBURES C^nH^{2n+2} DES PÉTROLES DE PENSYLVANIE;

Par MM. A. BARTOLI et E. STRACCIATI.

Dans un Mémoire que nous avons présenté à l'Académie des Lincei le 15 juin 1884, nous avons étudié les propriétés physiques principales des hydrocarbures C^nH^{2n+2} des pétroles de Pensylvanie, en les déterminant tous sur la même portion de liquide.

Après avoir déterminé la dilatation de ces liquides jusqu'à l'ébullition, nous en avons calculé les volumes moléculaires à l'ébullition, et nous avons trouvé qu'ils n'obéissent pas à la règle de Kopp, suivant laquelle ces volumes devraient s'exprimer par la formule

$$V = 11\,a + 5,5\,b,$$

a et b étant les nombres des atomes de charbon et d'hydrogène qui constituent la molécule de l'hydrocarbure.

Cela est démontré par la Table suivante :

(1) Nous appelons *degré critique* la centième partie de la température critique absolue mesurée par le thermomètre à air.

	P poids molécu-laire.	t température d'ébullition.	D poids spécifique à l'ébullition.	$\frac{P}{D}$.	Volume moléculaire calculé d'après la règle de Kopp.	Δ accrois-sement de volume apporté par CH^2.
Hydrure d'amyle C^5H^{12}	72	+30°	0,611133	117,814	121	
» de caproyle C^6H^{14}...........	86	68	0,634359	135,570	143	17,756
» d'œnanthyle C_7H^{16}	100	93	0,647381	154,468	165	18,898
» d'œnanthyle C^7H^{16}..........	100	93	0,646282	154,731	165	19,161
» de capryle C^8H^{18}...........	114	117	0,653652	174,405	187	19,674
» de pélargyle C^6H^{20}..........	128	137	0,649261	197,147	209	22,742
» de rutyle $C^{10}H^{22}$............	142	160	0,647529	219,296	231	22,149
» d'undécile $C^{11}H^{24}$............	156	181	0,644800	241,935	253	22,639
» de lauryle $C^{12}H^{26}$............	170	199	0,644206	263,890	275	21,955
» de cocinyle $C^{13}H^{28}$...........	184	219	0,646906	284,431	297	20,541
» de miristyle $C^{14}H^{30}$..........	198	238	0,641268	308,763	319	24,332
» de benyle $C^{15}H^{32}$............	212	260	0,638504	332,026	341	23,263
» de palmityle $C^{16}H^{34}$..........	226	280	0,639652	353,317	363	21,291

Thorpe et Rücker [1], en combinant la formule de Van der Waals (qui exprime qu'aux degrés critiques les coefficients de dilatation sont pour les liquides en raison inverse de leur température critique) avec la formule de Mendeleeff, que nous avons examinée dans le Mémoire précédent, ont déduit une relation très simple entre la température critique d'un liquide et sa dilatation thermique.

V^t étant le volume à la température absolue T d'un liquide dont le volume à 0° est égale à 1, et dont T^c est la température critique, la formule de Thorpe et Rücker est la suivante :

$$T^c = \frac{T V^t - 273}{2(V^t - 1)}.$$

A l'aide de cette formule, nous avons déterminé la température critique des hydrocarbures des pétroles, dont nous avions étudié la dilatation; la connaissance de la température critique nous a permis de calculer la température centigrade vulgaire, qui correspond au degré critique 60e (nous avons choisi le 60e puisqu'il correspond à des températures vulgaires qu'il est aisé d'observer), pour ces hydrocarbures, et enfin les densités et les volumes moléculaires au même degré critique.

Les volumes moléculaires au même degré critique présentent plus de régularité qu'à l'ébullition, et c'est pourquoi nous croyons utile de comparer les volumes moléculaires, pour les différents liquides non pas à l'ébullition, mais au même degré critique.

Dans la Table suivante sont consignées les températures critiques des hydrocarbures du pétrole et les volumes moléculaires au degré critique 60e.

---

(1) *J. Chem. Soc.*, t. XLV, p. 135-144, et *Beiblätter*, Bd. VIII, S. 478.

	Poids moléculaire.	Température critique absolue.	Degré critique 60°.	Poids spécifique, au degré critique 60°.	Volume moléculaire au degré critique 60°.	Accroissement de volume apporté par CH^2.
C^5H^{12}	72	456,1	+0,66	0,6397	112,5	
C^6H^{14}	86	522,3	40,38	0,6577	130,7	18,2
C^7H^{16}	100	557,5	61,50	0,6740	148,3	} 16,9
C^7H^{16}	100	542,2	52,32	0,6805	146,9	
C^8H^{18}	114	586,3	78,78	0,6813	167,3	19,7
C^9H^{20}	128	602,4	88,44	0,6855	186,7	19,4
$C^{10}H^{22}$	142	633,5	107.10	0,6842	207,5	20,8
$C^{11}H^{24}$	156	658,1	121,86	0,6844	223,3	15,8
$C^{12}H^{26}$	170	661,2	123,72	0,6938	245,0	21,7
$C^{13}H^{28}$	184	686,9	139,14	0,6966	264,1	19,1
$C^{14}H^{30}$	198	700,8	150,48	0,6967	284,2	20,1
$C^{15}H^{32}$	212	724,7	161,82	0,6992	303,2	19,0
$C^{16}H^{34}$	226	763,0	184,80	0,6953	325,4	22,0

SUR LES VOLUMES MOLÉCULAIRES ET LES DILATATIONS DES LIQUIDES AUX TEMPÉRATURES CORRESPONDANTES (1);

PAR M. ADOLPHE BARTOLI.

Lu à la Royale Académie des Lincei, à Rome, le 15 juin 1884.

Le poids moléculaire d'un corps, divisé par son poids spécifique, a été successivement appelé *volume atomique*, *volume spécifique* et *volume moléculaire*.

Aujourd'hui, on adopte généralement cette dernière dénomination.

Les volumes moléculaires des corps cristallisés et des liquides ont été l'objet de beaucoup d'études : dans ce Mémoire, je parlerai seulement des volumes moléculaires des liquides.

M. Kopp, en comparant les volumes moléculaires des liquides à la température normale de l'ébullition (c'est-à-dire sous 76^{cm} de mercure), remarqua des relations entre la composition d'un liquide et son volume moléculaire; mais il ne put observer aucune régularité en faisant la comparaison pour tous les liquides à la même température.

Ces régularités, observées par M. Kopp, peuvent être énoncées dans les propositions suivantes :

1° Le volume moléculaire d'une combinaison est exprimé par la somme des volumes atomiques qu'occupent les éléments;

---

(1) Suivant M. Clausius, j'appelle *températures correspondantes* pour les liquides celles qui correspondent à la même tension de la vapeur saturée. Quelquefois j'appellerai *température correspondante*, *normale* ou *barométrique*, celle qui correspond à la tension 760^{mm}.

CLAUSIUS, *Pogg. Ann.*, Bd. LXXXII, p. 274; année 1854.

2° Dans des composés possédant une constitution atomique semblable, le même élément possède toujours le même volume atomique;

3° Pour les liquides renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, les volumes atomiques de ces éléments peuvent être déduits des considérations suivantes :

Premièrement. — Dans les composés homologues, pour chaque accroissement de CH^2, le volume moléculaire s'accroît en moyenne de 22.

Secondement. — Des combinaisons, dont l'une renferme nC de plus et nH^2 de moins que l'autre, possèdent le même volume moléculaire.

On peut en conclure que C occupe le même volume, dans ces composés, que H^2, et, comme le volume moléculaire de CH^2 est égal à 22, il en résulte que le volume atomique de $C = 11$, et le volume atomique de

$$H = \frac{1}{2} 11 = 5,5.$$

Troisièmement. — Quant à l'oxygène, M. H. Kopp admet qu'il entre dans les composés organiques avec deux volumes atomiques différents, suivant qu'il est contenu à l'état d'oxygène typique, ou qu'il fait partie d'un radical.

Le volume moléculaire de l'eau à la température de l'ébullition $= 18,8$; l'hydrogène y occupant un volume $2 \times 5,5 = 11$, l'oxygène doit y occuper le volume 7,8.

Il n'occupe ce volume, d'après M. H. Kopp, que lorsqu'il est contenu dans un résidu typique, et ce volume atomique est différent lorsqu'il est contenu dans un radical. Il en est ainsi dans l'acétone et dans l'aldéhyde.

En soustrayant du volume moléculaire de l'acétone celui du carbure C^3H^6, il a trouvé que l'atome d'oxygène occupe dans l'acétone le volume 11,3 à 11,6.

En soustrayant du volume moléculaire de l'aldéhyde

celui du carbure C^2H^4, il a trouvé pour le volume atomique de l'oxygène un nombre un peu plus fort.

Il a cru pouvoir adopter pour le volume atomique de l'oxygène contenu dans un radical le nombre moyen 12,2.

Les volumes qu'occupent les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, dans les composés organiques ternaires, étant ainsi déterminés (d'une manière approximative), on peut calculer *a priori* le volume moléculaire V_m d'un composé $C_a H_b (O)_c O_d$, (O) désignant l'oxygène contenu dans le radical et O l'oxygène typique.

Pour ce calcul, M. H. Kopp a donné l'expression générale suivante :

$$V_m = aA + bB + cC + dD$$

ou bien

$$V_m = a.11 + b.5,5 + c.12,2 + d.7,0.$$

D'après M. H. Kopp, l'atome d'azote occupe des volumes différents, suivant qu'il est contenu dans un composé dérivé du type ammoniaque, ou qu'il est uni au charbon dans le cyanogène, ou qu'il est uni à l'oxygène dans le groupe AzO^2. Dans ces trois cas, le volume atomique de l'azote est respectivement 2,3 ; 17 ; 17,4.

L'atome du soufre occupe, d'après M. H. Kopp, comme l'atome d'oxygène, un volume différent suivant le rôle qu'il joue dans ses combinaisons, suivant la place qu'il occupe dans la molécule. Dans le *mercaptan,* où il remplace l'oxygène typique, il occupe le volume 22,6 ; dans le sulfure de carbone, il occupe le volume 28,6.

On peut calculer le volume qu'occupent les atomes du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques liquides en déduisant du volume moléculaire des chlorures, bromures, iodures, celui du groupe hydrocarboné. On trouve ainsi : volume atomique du chlore, 22,8 ; du brome, 27,8 ; de l'iode, 37,5. On voit que les deux premiers s'éloignent assez de ceux que l'observation directe assigne au chlore et au brome liquide.

J'ai résumé ces règles de M. H. Kopp, employant les mêmes mots que Wurtz dans son *Dictionnaire de Chimie* (¹).

Ces règles de M. H. Kopp, bien qu'elles soient ordinairement admises, ne peuvent être considérées que comme une première approximation.

L'incertitude de M. Kopp même, la méthode très simple, mais peu rigoureuse, employée pour la détermination des constantes A, B, C, D, ..., les différences entre les volumes moléculaires des corps isomères (²), et enfin le fait que M. Kopp a été obligé d'admettre pour quelques éléments plusieurs volumes atomiques, tandis que, pour d'autres, il a choisi une valeur unique, suffisent pour faire naître quelque doute dans l'esprit de celui qui veut examiner la question sans préjugé.

Lorsque M. Kopp découvrit ces régularités, on a pu les considérer comme suffisamment approchées; mais aujourd'hui on a rendu les observations si exactes que la formule de M. H. Kopp a été trouvée insuffisante pour les représenter rigoureusement : on a été forcé d'admettre que les volumes atomiques de quelques éléments sont variables suivant leur liaison avec les autres atomes de la molécule, suivant la complexité de la molécule, etc.

Et, à la rigueur, on peut dire que, pour chaque substance, les valeurs des constantes A, B, C, D, ..., qui expriment les volumes atomiques des éléments qui la composent, sont sensiblement différents : de cette vérité

(¹) A. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, Paris, 1874; t. I, p. 475-480. L'article est de M. Wurtz.

(²) M. Kopp croyait vraiment que les substances isomères appartenant à la même famille avaient le même volume moléculaire. Ce sont les recherches successives, et surtout celles de M. Thorpe et de M. Staedel, qui montrent l'inexactitude de l'assertion de M. Kopp.

Thorpe, *Journal of the Chemical Society*, march 1880.

Staedel, *Chem. Ber.*, 15, p. 259; 1882.

pourra se persuader quiconque voudra déterminer de nouveau les constantes A, B, C, D, ..., en employant les plus certaines d'entre les valeurs qu'on possède aujourd'hui pour les volumes moléculaires des substances.

A la théorie des volumes moléculaires on peut faire une observation très grave et qui n'avait pas échappé à M. H. Kopp.

En effet, si les régularités observées par M. H. Kopp et leurs exceptions (lesquelles, selon quelques auteurs, expliquent la concaténation des atomes de charbon) constituaient une *loi physique,* elles devraient valoir pour des températures d'ébullition sous toute autre pression différente de 760^{mm}, et la même pour tous les liquides; autrement, sur une haute montagne ou sur une autre planète, elles ne vaudraient plus rien.

On peut démontrer que la condition la plus simple qui doit être satisfaite afin que les règles de M. H. Kopp, supposées vraies à la température normale de l'ébullition, se maintiennent telles aux autres températures correspondantes, c'est que *des volumes égaux de divers liquides, mesurés à la température normale de l'ébullition, restent égaux à toutes les autres températures correspondantes.*

Or aujourd'hui nous avons des données suffisantes pour juger si cela est vrai, et, dans le cas contraire, pour reconnaître si les dilatations ou les contractions entre deux températures correspondantes présentent quelque régularité; enfin, on a le moyen de calculer les volumes moléculaires aux températures qui correspondent à des pressions bien différentes (en plus et en moins) de la pression atmosphérique.

En effet, les beaux travaux de M. Regnault surtout, et après ceux de MM. Schumann, Naccari et Pagliani, Landolt, Staedel, Brown, Hahn, nous ont fait connaître, pour beaucoup de corps à l'état de pureté, les formules qui lient la tension maxima de la vapeur avec la température;

d'un autre côté, les travaux de MM. Pierre, Hirn, Drion, Kopp, Rossetti, Louguinine, Andreeff, Naccari et Pagliani, Pisati et Paterno, Pierre et Puchot, Thorpe, Staedel, etc., nous ont fait connaître, pour un plus grand nombre de liquides purs, les formules de la dilatation thermique.

Il n'y a d'autre difficulté que la longueur des calculs, qui est due spécialement à la nature de la formule qui exprime la tension maxima en fonction de la température.

Ces calculs ont été commencés par moi il y a plusieurs années, et ils ont été achevés dans les deux dernières années avec la coopération de mon aide, M. le professeur E. Stracciati, de Arezzo, de M. Galitzine, de Saint-Pétersbourg, et de M. Mochi, de Florence.

Dans les calculs, j'ai choisi pour températures correspondantes celles qui correspondent aux tensions maxima suivantes, exprimées en millimètres de mercure :

20, 60, 160, 260, 360, 460, 560, 660,
760,
1260, 1760, 2260, 2760, 3260, 3760, 4260, 5260, 6260, 7260,
8260, 9260, 10260.

Pour quelques liquides, on a pu faire les calculs entre les limites susdites, sans aucune lacune ; pour d'autres liquides, il a fallu s'arrêter aux tensions plus basses, 1760^{mm}, parce qu'on manque de toute donnée pour les températures supérieures à celle de l'ébullition sous une telle pression : en d'autres cas, bien qu'il manquât aux températures correspondant aux hautes tensions une des données expérimentales (la densité), on a jugé pouvoir appliquer les formules qui expriment les volumes en fonction des températures au delà des limites entre lesquelles elles avaient été vérifiées par les expérimentateurs, en considérant la régularité des courbes qui représentent la dilatation, et leur analogie avec celles d'autres liquides de composition

chimique analogue et qui avaient été étudiés entre des limites plus étendues. Dans ce cas, on a marqué d'un * à droite et en haut le nombre calculé.

Les calculs se faisaient de la manière suivante :

La tension F de la vapeur saturée est liée avec la température par la formule empirique

$$(2) \qquad \log F = a + b\alpha^{T} + c\gamma^{T};$$

dans notre cas il s'agissait de déterminer la température T à moins de $\frac{1}{100}$ de degré centigrade, lorsqu'il était donné une valeur f de F. Et comme on ne pouvait pas résoudre directement l'équation précédente en fonction de T, on était forcé de procéder par approximation successive [1].

Le poids spécifique du liquide à cette température se calculait avec la formule

$$(3) \qquad D_T = D_0(1 - aT - bT^2 - cT^3 - \ldots),$$

si elle était donnée, ou bien on le déduisait du poids spécifique à zéro divisé par le volume à T^0 donné par la formule

$$(4) \qquad V_T = 1 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots,$$

ou par cette autre

$$\log V_T = AT + BT^2 + CT^3 + \ldots,$$

dont les coefficients étaient donnés par les expérimentateurs.

Pour mon but, j'ai estimé plus simple et plus utile, au lieu de calculer les volumes moléculaires aux températures correspondantes, de diviser les volumes V_T calculés aux températures correspondantes, par le volume V_E (que

---

(1) Lorsque l'auteur ne donne pas les coefficients de la formule (2), comme dans les expériences de M. Schumann, j'ai employé une construction graphique obtenue avec les données empruntées au Mémoire de l'auteur.

j'indiquerai quelquefois par V_{760}) du liquide à la température de l'ébullition ; ou, ce qui revient au même, lorsque l'auteur qui a étudié la dilatation a choisi la formule (3), j'ai divisé le poids spécifique D_E du liquide à la température de l'ébullition par le poids spéeifique D_T aux températures correspondantes.

On ne peut pas reproduire ici toutes les Tables des calculs parce qu'il faudrait plus de 100 pages in-8° : mais on peut les voir dans les *Atti della reale Accademia dei Lincei*.

Je me borne ici à reproduire la Table relative à l'alcool pour donner un exemple des calculs.

Dans la Table suivante, F représente les tensions en millimètres de mercure; T les températures correspondantes en degrés centigrades (le zéro correspond à la fusion de la glace) ; V_T les volumes correspondants, et enfin $V_T : V_E$ représentent les volumes du liquide aux températures correspondantes, ayant pris pour unité le volume du liquide à la température normale de l'ébullition.

Les colonnes T, V_T ; $V_T : V_E$ sont répétées plusieurs fois lorsque plusieurs expérimentateurs ont étudié la même substance.

Alcool C^2H^6O.

F.	T. Regnault.	V_T. Hirn.	$V_T : V_E$. Hirn.	V_T. Pierre.	$V_T : V_E$ Pierre.	V_T. Kopp.	V_T
20	7°,01	1,005667	0,919802	1,007437	0,921305	1,007345	0,
60	25,18	1,023982	0,936556	1,027535	0,939685	1,026999	0,
160	43,53	1,045983	0,956678	1,049075	0,959384	1,048269	0,
260	53,53	1,058924	0,968515	1,061356	0,970615	1,060692	0,
360	60,61	1,068414	0,977184	1,070289	0,978784	1,069918	0,
460	66,19	1,076079	0,984205	1,077470	0,985351	1,077471	0,
560	70,82	1,082572	0,990144	1,083522	0,990886	1,083938	0,
660	74,80	1,088260	0,995346	1,088798	0,995719	1,089652	0,
760	78,30	1,093348	1	1,093488	1	1,094802	
1260	91,57	1,113347	1,018291	1,111737	1,016597	1,115457	1,
1760	101,05	1,129132	1,032728	1,125231	1,029029	1,131411	1,
2260	108,56	1,142389	1,044854	1,136195	1,039055	1,144827	1,
2760	114,84	1,154252	1,055704	1,145553	1,047613	1,156610	1,
3260	120,28	1,165199	1,065716	1,153801	1,055156	1,167251	1,
3760	125,12	1,175549	1,075182	1,162249	1,062882	1,177074	1,
4260	129,48	1,185424	1,084213	1,168050	1,068187	1,186220	1,
5260	137,14	1,204215	1,101401	»	»	»	
6260	143,78	1,222216	1,117865	»	»	»	
7260	149,67	1,239710	1,133865	»	»	»	
8260	155,00	1,256933	1,149618	»	»	»	
9260	159,89	1,274023	1,165249	»	»	»	
10260	164,41	1,291012	1,180788	»	»	»	

Observations. — Les valeurs de T ont été calculées à l'aide de la formule de Regnault :

$$\log F = a + b\alpha^t + c\gamma^t,$$

ou

$$a = 5,4562028; \quad b = -4,9809960; \quad c = 0,0485397;$$
$$\log\alpha = \bar{1},9970857; \quad \log\gamma = \bar{1},9409485; \quad t = T + 20;$$

vérifié entre $T = -20^\circ$ et $T = +150^\circ$ ([1]).

Pour les valeurs de V_T on a employé les formules

$$V_T = 1 + 0,000738922265\,T + 0,00001055235\,T^2 - 0,000000092480842\,T^3 + 0,0000000000404135767\,T^4,$$

entre $T = 63^\circ,6$ et $T = 150,4$ ([2]);

$$V_T = 1 + 0,00104863o106\,T + 0,000001750991\,T^2 + 0,0000000001345\,T^3,$$

vérifié entre -32° et $+77$ ([3]);

$$V_T = 1 + 00104139\,T + 0,0000007836\,T^2 + 0,0000000017618\,T^3 \text{ ([4]).}$$

Mendeleeff (*Zeit. Chem. Pharm.*, 1861, p. 33) a mesuré les volumes de l'alcool à des hautes températures, et il a trouvé :

A	0°	1,0000
A	99,9	1,1294
A	130,9	1,1895

Ces nombres sont très près de ceux qu'on déduit de la formule de M. Hirn (voir *Watt's Dictionary of Chem.*, vol. III, p. 66).

Maintenant suivent deux Tables :

(1) REGNAULT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 372.

(2) HIRN, *Mémoire sur la Thermodynamique*, Paris, Gauthier-Villars, 1877, p. 19, et *Ann. de Chimie et de Phys.*, 4e série, t. X, p. 32, 92; t. XI, p. 1, 112.

(3) PIERRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XV, p. 354.

(4) KOPP, *Pogg. Ann.*, Bd. 72, 6e série (année 1847).

		20	60	160	260	360	46
Eau.............	H^2O	96,08	96,67	97,57	98,18	98,66	99
Alcool éthylique .	C^2H^6O	91,98	93,66	95,67	96,85	97,72	98
Id.	»	92,09	93,81	95,75	96,88	97,73	98
Id.	»	92,13	93,97	95,94	97,06	97,88	98
Éther............	$C^4H^{10}O$	90,93	92,33	94,47	95,88	96,97	97
Id.	»	89,15	91,57	94,17	95,69	96,84	97
Id.	»	88,72	91,40	94,03	95,68	96,84	97
Sul. de carbone .	CS^2	90,89	92,86	95,10	96,41	97,39	98
Id.	»	90,88	92,91	95,10	96,39	97,35	98
Id.	»	90,84	93,14	95,12	96,41	97,38	98
Perc. de carbone.	CCH^4	90,09	92,16	94,50	95,94	97,02	97
Id.	»	89,70	91,90	94,34	95,81	96,92	97
Id.	»	89,77	91,97	94,41	95,87	96,98	97
Chloroforme.....	$CHCH^3$	90,06	91,91	94,15	95,60	96,74	97
Id.	»	90,18	92,36	94,73	96,13	97,18	98
Chlorure d'éthyle.	C^2H^5CH	90,40	92,40	94,75	96,15	97,19	98
Id.	»	90,14	92,18	94,58	96,02	97,10	97
Bromure d'éthyle.	C^2H^5Br	90,23	92,36	94,74	96,14	97,19	98
Iodure d'éthyle..	C^2H^5I	88,92	91,95	94,35	95,80	96,93	97
Br. d'éthylène ...	$C^2H^4Br^2$	90,07	92,31	94,73	96,14	97,19	98
Chlor. de silicium.	$SiCH^4$	89,02	90,36	93,78	95,31	96,50	97
Trichl. de phosph.	$PhCH^3$	90,08	92,28	94,68	96,08	97,14	98
Acide sulfureux..	SO^2	»	»	»	»	97,13	98
Id.	»	»	»	»	»	97,24	98
Id.	»	»	»	»	»	97,35	98
Ammoniaque.....	AzH^3	93,45	94,74	96,28	97,24	97,97	98
Benzine	C^6H^6	89,88	91,93	94,43	95,92	96,94	97
Id.	»	89,92	91,98	94,46	95,93	97,03	97
Id.	»	85,85	87,91	90,08	91,78	93,44	95
Toluène.........	C^7H^8	89,98	91,99	94,42	95,90	97,02	97
Id.	»	89,77	91,92	94,36	95,85	96,90	97
Es. de térébenth..	$C^{10}H^{16}$	89,02	91,41	94,02	95,65	96,73	97
Id.	»	89,65	92,07	94,63	96,09	97,17	98
Id.	»	89,93	92,17	94,59	96,02	97,08	97
Alcool méthylique	CH^4O	91,76	93,62	95,62	96,78	97,65	98
Id.	»	90,34	93,27	94,39	95,28	97,47	98

760	1260	1760	2260	2760	3260	3760	4260	POUR la force élastique.	POUR la dilatation.
100	101,16	102,08	102,85	103,54	104,16	104,72	105,24	Regnault.	Ro. H.
100	101,83	103,27	104,48	105,57	106,57	107,52	108,42	Regnault.	Hirn.
100	101,89	103,34	104,57	105,64	106,62	107,51	108,35	Regnault.	Kopp.
100	101,66	102,90	103,91	104,76	105,52	106,29	106,82	Regnault.	Pierre.
100	102,58	104,61	106,36	107,97	109,39	110,76	112,07	Regnault.	Hirn.
100	102,72	104,88	106,74	108,41	109,94	111,36	112,71	Regnault.	Kopp.
100	102,73	104,91	106,81	108,53	110,12	111,61	113,03	Regnault.	Pierre.
100	102,13	103,79	105,17	106,39	107,52	108,53	109,50	Regnault.	Hirn.
100	102,27	104,07	105,62	107,00	108,28	109,47	110,60	Regnault.	Pierre.
100	102,22	103,97	105,46	106,79	108,01	109,15	110,23	Regnault.	Thorpe.
100	102,52	104,50	106,18	107,68	109,06	110,34	111,55	Regnault.	Hirn.
100	102,65	104,75	106,55	108,15	109,62	110,97	»	Regnault.	Pierre.
100	102,60	104,68	106,41	107,98	109,40	110,73	111,97	Regnault.	Thorpe.
100	102,92	105,30	107,38	109,23	110,96	112,58	114,12	Regnault.	Pierre.
100	102,33	104,14	105,65	106,98	108,18	109,29	110,33	Regnault.	Thorpe.
100	102,38	104,23	105,81	107,21	108,46	109,66	110,76	Regnault.	Drion.
100	102,39	104,22	105,74	107,08	108,28	109,39	110,42	Regnault.	Pierre.
100	102,34	104,14	105,67	107,02	108,24	109,37	110,43	Regnault.	Pierre.
100	102,69	104,86	106,76	108,48	110,10	111,64	113,11	Regnault.	Pierre.
100	102,32	104,10	105,60	106,91	108,10	109,24	110,22	Regnault.	Thorpe.
100	103,36	106,18	108,81	111,32	113,75	116,11	118,49	Regnault.	Pierre.
100	102,42	104,32	105,95	107,41	108,75	110,00	111,20	Regnault.	Thorpe.
100	102,34	104,11	105,55	106,81	107,92	108,92	109,86	Regnault.	Andreeff.
100	102,17	103,79	105,14	106,35	107,44	108,44	109,36	Regnault.	Drion.
100	102,05	»	»	»	»	»	»	Regnault.	Pierre.
100	101,74	103,10	104,26	105,28	106,21	107,03	107,79	Regnault.	Andreeff.
100	102,41	104,24	105,76	107,08	108,26	109,34	110,33	Regnault.	Lg.
100	102,48	104,40	106,02	107,46	108,77	109,99	111,12	Regnault.	Kopp.
100	»	»	»	»	»	»	»	Regnault.	Pat. Pis.
100	102,40	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Lg.
100	102,46	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Naccari.
100	102,97	»	»	»	»	»	»	Regnault.	Hirn.
100	102,29	»	»	»	»	»	»	Regnault.	Kopp.
100	102,50	»	»	»	»	»	»	Regnault.	Frank.
100	101,99	103,52	104,83	105,99	107,04	108,01	108,92	Regnault.	Kopp.
100	191,97	103,45	104,67	105,72	106,66	107,51	108,29	Regnault.	Pierre.

		20	60	160	260	360	460
Al. propylique...	C^3H^8O	91,90	93,63	95,56	96,72	97,60	98,33
Al. isobutylique..	$C^4H^{10}O$	91,46	93,23	95,25	96,46	97,40	98,17
Acétone..........	C^3H^6O	90,00	91,95	94,31	95,84	96,90	97,83
Id.	»	90,06	91,99	94,37	95,84	96,97	97,89
Mercure.........	Hg	99,72	99,78	99,86	99,90	99,93	99,95
Formiate d'éthyle.	$C^2H^5.CHO^2$	90,01	92,20	94,64	96,03	97,14	98,01
Id.	»	89,77	92,01	94,51	95,93	97,07	97,96
Acétate d'éthyle..	$C^2H^5.C^2H^3O^2$	89,39	91,59	94,04	95,57	96,73	97,70
Id.	»	89,38	91,55	94,04	95,55	96,72	97,69
Id.	»	90,11	92,26	94,64	96,06	97,11	97,99
Prop. d'éthyle...	$C^2H^5.C^3H^5O^2$	88,64	91,08	93,81	95,44	96,67	97,67
Id.	»	»	91,15	93,67	95,37	96,57	97,58
Oxal. de méthyle.	$(CH^3)^2.C^2O^4$	»	92,00	94,54	96,03	97,13	98,01
Formiate d'éthyle.	$C^2H^5.CHO^2$	»	91,93	94,38	95,91	97,02	97,90
Id.	»	»	91,98	94,46	95,97	97,05	97,92
Form. de propyle.	$C^3H^7.CHO^2$	»	91,94	94,28	95,83	96,94	97,85
Form. de méthyle.	$CH^3.CHO^2$	»	92,32	95,22	96,25	97,22	98,08
Ac. de méthyle...	$CH^3.C^2H^3O^2$	90,65	92,09	94,36	95,77	96,86	97,78
Id.	»	90,82	92,28	94,55	95,92	96,99	97,88
Ac. de propyle..	$C^3H^7.C^2H^3O^2$	88,82	91,02	93,79	95,46	96,66	97,65
Prop. de méthyle.	$C^3H^7.C^3H^5O^2$	»	90,34	93,05	94,77	96,12	97,27
But. de méthyle..	$CH^3.C^4H^7O^2$	»	91,16	93,56	95,22	96,51	97,57
Id.	»	»	91,52	93,85	95,44	96,68	97,69
Butyrate d'éthyle.	$C^2H^5.C^4H^7O^2$	»	90,35	93,24	94,99	96,35	97,44
But. de propyle .	$C^3H^7.C^4H^7O^2$	»	90,17	93,06	94,94	96,21	97,31
Butyrate d'amyle.	$C^5H^{11}.C^4H^7O^2$	»	89,74	92,84	94,71	96,15	97,32
Val de méthyle .	$CH^3.C^5H^9O^2$	»	91,12	93,74	95,45	96,63	97,62
Valériate d'éthyle.	$C^2H^5.C^5H^9O^2$	»	90,51	93,47	95,03	96,33	97,46
Val de propyle .	$C^3H^7.C^5H^9O^2$	»	89,91	92,65	94,58	96,09	97,51
Acide formique...	CH^2O^2	90,96	93,00	95,19	96,44	97,43	98,18
Acide acétique...	$C^2H^4O^2$	89,36	91,91	94,57	96,07	97,17	98,05
Ac. propionique..	$C^3H^6O^2$	88,92	91,74	94,58	96,13	97,23	98,15
Acide butyrique..	$C^4H^8O^2$	87,42	90,68	93,93	95,71	96,94	97,98
Aéide valérique..	$C^5H^{10}O^2$	86,09	89,55	93,10	95,11	96,42	97,67
Id.	»	86,73	90,19	93,65	95,56	96,78	97,92

1260	1760	2260	2760	3260	3760	4260	POUR la force élastique.	POUR la dilatation.
102,23	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Naccari.
102,27	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Naccari.
102,61	104,63	106,33	107,83	109,19	110,43	111,60	Regnault.	Kopp.
102,48	104,36	105,90	107,23	108,42	109,49	110,48	Regnault.	Thorpe.
100,05	100,09	100,12	100,14	100,16	100,18	100,20	Regnault.	Regn.
102,36	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Naccari.
102,43	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Pierre.
102,89	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Naccari.
102,93	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Kopp.
102,45	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Pierre.
102,81	»	»	»	»	»	»	Naccari.	Naccari.
103,00	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
102,30	104,02	105,43	106,64	107,73	108,89	109,61	Regnault.	Kopp.
102,47	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pierre.
102,53	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu.
102,36	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
102,45	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
102,31	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pierre.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu.
102,98	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
102,84	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pierre.
103,11	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu
102,86	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Kopp.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu.
»	»	»	»	»	»	»	Schumann.	Pi. Pu.
»	»	»	»	»	»	»	Landolt.	Kopp.
102,41	»	»	»	»	»	»	Landolt.	Kopp.
102,22	»	»	»	»	»	»	Landolt.	Kopp.
102,40	»	»	»	»	»	»	Landolt.	Kopp.
102,88	»	»	»	»	»	»	Landolt.	Kopp.
102,49	»	»	»	»	»	»	Landolt.	Erl. Hell.

Dans les Tables précédentes se trouvent consignés, pour les 47 liquides étudiés, les volumes relatifs aux températures correspondantes, étant pris égal à 100 le volume à la température correspondante normale.

Ces Tables montrent que des volumes égaux de différents liquides mesurés à la température normale de l'ébullition ne restent pas égaux aux autres températures correspondantes : les différences peuvent s'élever jusqu'à 15 pour 100 [1].

L'examen des nombres rassemblés dans cette Table conduit aux conséquences suivantes :

1° Les variations éprouvées par l'unité de volume des liquides, en passant de la température normale de l'ébullition à une autre température correspondante, ne sont pas en général égaux; pour quelques liquides ils sont dans le rapport de 10 à 25,5 (eau et éther à la température correspondant à 10260^{mm}); et pour d'autres, dans le rapport de 65 à 111 (ammoniaque et iodure d'éthyle à la tension de 20^{mm}).

2° En choisissant comme type ou terme de comparaison un quelconque parmi les 47 liquides étudiés, les variations de l'unité de volume d'un quelconque des autres liquides, en passant d'une température correspondante à une autre (aussi bien au-dessus qu'au-dessous de 760), sont en valeur absolue toujours plus grandes ou plus petites que celles du liquide type, et les différences varient avec une parfaite continuité.

3° En général, dans une série de composés homologues ou de la même formule, la dilatation ou la contraction de l'unité de volume d'un liquide dans le passage d'une température correspondante à une autre est d'autant plus

---

[1] Et ils surpasseraient 20 pour 100 si l'on prenait des volumes égaux à la température qui correspond à 20^{mm} de mercure, en les comparant à la température qui correspond à 10260^{mm}.

considérable que son poids moléculaire est plus élevé et la formule plus complexe.

4° J'ai aussi étudié l'influence de la fonction chimique du corps sur la dilatation de l'unité de volume entre deux températures correspondantes. Dans ce but, j'ai calculé les valeurs moyennes du volume et de la variation du volume pour les hydrocarbures, les alcools, les éthers, les acides, etc.

L'examen de ces valeurs moyennes montre qu'entre deux température correspondantes les acides se dilatent plus que les alcools, et les hydrocarbures et les éthers plus que les acides; dans les mêmes limites, l'eau et l'ammoniaque se dilatent moins que tous les autres composés précédents. (Ces dilatations étaient calculées en prenant pour unité le volume du liquide à la plus basse des températures correspondantes.)

Cette dernière conséquence mériterait d'être confirmée par l'examen d'un plus grand nombre de données, outre celles qu'on possède aujourd'hui dans la Science.

De ce que j'ai exposé il suit que les régularités observées par M. H. Kopp n'ont aucun fondement théorique, parce qu'elles varient avec la pression sous laquelle on mesure le point d'ébullition.

Les règles de M. Kopp auraient le caractère d'une vraie loi physique si des volumes égaux des différents liquides, mesurés à la température normale de l'ébullition, restaient égaux à toute autre température d'ébullition; mais cela est bien loin de la vérité, et il s'ensuit que l'étude des volumes moléculaires aux températures correspondantes n'a aucune utilité ni théorique ni pratique.

Il serait téméraire de se baser sur ces théories peu sûres pour établir la structure d'un nouveau composé organique; et il serait encore pire, en se basant sur de telles considérations, de changer la constitution d'un

corps qui a été établie à l'aide de considérations certaines d'ordre purement chimique.

Cependant il vaudrait la peine de confronter les volumes moléculaires des liquides aux degrés critiques égaux, c'est-à-dire aux températures que l'on obtient en divisant, dans un même nombre de parties (par exemple en 100), pour tous les corps, la distance entre le zéro absolu et la température critique absolue (c'est-à-dire comptée de $-273°$) (¹).

Cette confrontation a été déjà faite par moi, en collaboration avec le professeur E. Stracciati, pour les hydrocarbures du pétrole au soixantième degré critique ; maintenant nous faisons la même étude pour tous les corps dont la dilatation est connue, en faisant l'application des formules et des considérations de M. Van der Waals et de M. Clausius.

RÉACTION DU BROME SUR LES CHLORURES ET SUR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — NOUVELLE CLASSE DE PERBROMURES;

Par M. BERTHELOT.

1. J'ai fait de nouvelles expériences sur la réaction exercée entre le brome et les chlorures, aussi bien qu'entre le brome et l'acide chlorhydrique, afin d'en préciser le caractère, au double point de vue chimique et ther-

(¹) En effet, il résulte des théories de M. Van der Waals, et il est confirmé par l'expérience que, en prenant à un même degré critique des volumes égaux de différentes substances, ils restent égaux (à peu près) aux autres degrés critiques.

Voir Van der Waals, *Die continuität des Gasformigen und Flüssigen Zustandes*. Leipzig, 1881, p. 156.

mique. Ces expériences établissent que : *la réaction du brome sur les chlorures dégage toujours de la chaleur, aussi bien que la réaction inverse.*

Dans les deux cas, la transformation du système est toujours exothermique : c'est là une question de fait et de mesure calorimétrique, indépendante de toute théorie.

Elle s'explique par la production des composés secondaires : chlorure de brome, perbromures métalliques, chlorures métalliques bromés, sels doubles, enfin chlorobromures. Ces derniers se forment spécialement au voisinage du rouge et ils interviennent ordinairement dans les réactions développées à de hautes températures : j'en ai établi l'existence, les caractères et la chaleur de formation, dans un Travail considérable publié l'an dernier avec M. Ilosvay (1).

Je vais aujourd'hui mettre en évidence un nouveau groupe de composés secondaires, non soupçonnés jusqu'à présent : les *chlorures métalliques bromés,* composés formés par l'addition du brome aux chlorures, à la façon des perbromures alcalins que j'ai déjà fait connaître (2).

2. Prenons, par exemple, l'acide chlorhydrique fumant, d'une densité égale à 1,153, c'est-à-dire répondant sensiblement aux rapports $HCl + 4,6 H^2O^2$, et ajoutons-y du brome pur : ce liquide s'y dissout en grande quantité. Au bout de quelques minutes d'agitation, en opérant vers 12°, j'ai trouvé que 100^{cc} de la liqueur primitive avaient dissous 36^{gr},4 de brome. Cette dose a augmenté un peu avec le temps, pendant quelques jours, jusque vers 40^{gr},1. A ce moment, le rapport entre l'acide chlorhydrique et le brome en poids répondait à 36,5:40,1 ; soit très sensiblement en équivalents : $2HCl + Br$.

Je donne ces chiffres pour préciser ; ils varient d'ailleurs

---

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XXIX, p. 295; 1884.
(2) Ce Recueil, 5e série, t. XXI, p. 375, 378.

avec la concentration et la température. Observons seulement que la dose de brome ainsi dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré est très supérieure à celle qui se dissoudrait dans l'eau pure, soit $3^{gr},2$ (1^{cc}) de brome pour 100^{cc} d'eau.

Il est clair qu'il se forme dans ces conditions et par addition, c'est-à-dire par simple combinaison chimique, un véritable *bromure d'acide chlorhydrique*, comparable au *perchlorure d'hydrogène*, dont j'ai établi l'existence il y a quelques années (¹).

Ce bromure est d'ailleurs dissocié dans les conditions actuelles; car le brome libre peut en être séparé entièrement à froid, par un courant d'air prolongé.

En effet, un courant d'air froid, dirigé pendant plusieurs heures dans la liqueur, la décolore complètement, en lui enlevant du brome à peu près pur, jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute action sensible sur l'iodure de potassium. Les analyses données plus loin établissent qu'il ne s'agit pas ici, du moins pour la portion principale, d'un déplacement du chlore par le brome dans l'acide chlorhydrique.

Ce procédé permet également de séparer le brome libre de l'acide bromhydrique, qui pourrait exister dans la liqueur, sans altérer ce dernier acide. En effet, j'ai vérifié qu'un courant d'air bien purifié, dans les mêmes conditions, ne produit aucune décomposition, c'est-à-dire aucun dégagement de brome libre (transformable en hypobromite par la potasse), lorsqu'on le dirige à travers l'acide chlorhydrique fumant ou étendu, mêlé avec une petite quantité d'acide bromhydrique pur.

On a préparé, par exemple, le mélange suivant :

HCl fumant................	25^{cc}
HBr........................	$0^{gr},500$

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXII, p. 462; 1881.

On y a fait passer vingt litres d'air pendant une heure; les gaz étaient dirigés ensuite à travers une solution de la potasse, pour absorber l'acide entraîné et le brome libre.

On a opéré également et de la même manière avec le mélange suivant :

$HCl (1^{éq} = 2^{lit})$ .... 40^{cc}
$HBr (1^{éq} = 2^{lit})$ .... 10^{cc}

On a fait passer vingt litres d'air en une heure.

Au bout de ce temps, la potasse à travers laquelle cet air avait été dirigé a été étendue d'eau, acidulée par l'acide chlorhydrique, puis additionnée d'une trace d'iodure de potassium. Or elle n'a pas fourni le plus léger indice d'iode mis en liberté : ce qui prouve qu'il ne s'était pas formé d'hypobromite : le courant gazeux n'avait donc pas entraîné de brome libre. Par conséquent, il est prouvé que l'air purifié ne décompose pas à froid l'acide bromhydrique, même en présence de l'acide chlorhydrique, concentré ou dilué.

Au contraire, l'air déplace et entraîne le brome libre dissous dans l'eau, quelque faible qu'en soit la dose, et il l'entraîne en totalité, lorsque le courant gazeux est suffisamment prolongé. Ceci étant établi, il devient facile de rechercher si le brome décompose partiellement à froid l'acide chlorhydrique, et dans quelle proportion.

A cette fin, j'ai opéré la dissolution de brome dans l'acide chlorhydrique concentré, j'ai abandonné la liqueur à elle-même pendant quelques jours; puis j'en ai séparé le brome libre à froid, au moyen d'un courant d'air suffisamment prolongé. Après avoir vérifié que tout le brome libre était éliminé, j'ai étendu d'eau la liqueur et je l'ai précipitée par l'azotate d'argent. Le précipité renfermait maintenant le chlore de l'acide chlorhydrique et le brome de l'acide bromhydrique, sous la forme de sels d'argent. Or il ne s'y trouvait que des traces de brome, comme l'ont montré les analyses suivantes.

1er essai : 1gr,7407 du précipité ainsi obtenu, lavé et séché à l'étuve, ont été traités à chaud par un courant de chlore gazeux pendant plusieurs heures, afin de changer le bromure en chlorure : ils se sont réduits par là à 1gr,7392.

2e essai : 1gr,7447 traités de même se sont réduits à 1,7435.

Cette perte répond à 0gr,0027 de brome déplacé; c'est-à-dire primitivement substitué au chlore dans l'acide chlorhydrique : soit $\frac{1}{300}$ d'équivalent.

Il y a donc eu réellement un commencement de substitution, mais excessivement faible, et qui eût été négligé, si mon attention n'avait pas été portée spécialement sur ce point.

3. Les faits chimiques étant ainsi définis précisent la signification des déterminations calorimétriques que je vais présenter.

J'ai mesuré la chaleur dégagée dans l'action du brome sur l'acide chlorhydrique fumant. J'ai trouvé, en opérant à 12°; 25gr de brome étant dissous dans 400cc de liqueur :

Pour Br liq. = 80gr : + 0Cal,95.

L'expérience peut être faite dans un calorimètre ordinaire de verre ou de platine; elle n'offre aucune difficulté, si ce n'est que l'opérateur est incommodé par les vapeurs de brome et d'acide chlorhydrique. Aussi est-il bon d'opérer en se plaçant dans un courant d'air.

Le brome, déterminé par pesée préalable, a été dosé ensuite comme contrôle et après dilution, au moyen de l'acide sulfureux titré.

La chaleur spécifique de la liqueur a été évaluée dans les calculs, en la regardant comme égale à la somme de celles du brome et de l'acide employé; celle-ci était prise égale à 0,73, d'après les données de M. Hammerl.

Le chiffre observé,

soit + 0Cal,95 pour Br dissous dans HCl concentré

est double sensiblement de la chaleur de dissolution (ou de combinaison) du brome liquide dans l'eau pure.

En effet, cette dernière quantité a été trouvée $+ 0^{Cal},59$ à 11° pour Br liquide, d'après mes mesures personnelles ; ou bien encore + 0,54, d'après M. Thomsen, vers 18°.

J'ai aussi vérifié que la dilution de l'eau saturée de brome, par son volume d'eau, ne produit aucun effet thermique sensible.

4. La comparaison des chiffres et des expériences qui précèdent accuse la formation d'un composé spécial, celle d'un *perbromure d'acide chlorhydrique,* lequel répondrait sans doute à la formule

$$HCl + Br^2,$$

si l'on pouvait l'obtenir pur et non dissocié.

Ce composé est en tout cas comparable au *perbromure de potassium* que j'ai étudié précédemment ([1]), et au *periodure de potassium* cristallisé, dont j'ai également mesuré la chaleur de formation ([2]).

Signalons encore le rapprochement suivant. La formation du perbromure d'acide chlorhydrique, depuis les composants suivants,

HCl concentré $+ Br^2$ gazeux,
dégagerait, d'après les chiffres ci-dessus... $+ 9^{Cal},1$

Or, j'ai trouvé précédemment, avec un acide de même concentration, pour la chaleur de formation du perchlorure correspondant ([3]) :

HCl concentré $+ Cl^2$ gazeux........ $+ 9^{Cal},4$

La concordance de ces chiffres accuse la formation de composés analogues.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXI, p. 375 et 378.
([2]) Même Recueil, p. 377.
([3]) Même Recueil, 5e série, t. XXII, p. 462 ; 1881.

Dans les calculs précédents, on a négligé la substitution du brome au chlore; substitution insignifiante relativement à nos mesures, attendu qu'elle n'atteint que $\frac{1}{300}$ d'équivalent. Si l'on veut à toute force en tenir compte, on observera qu'elle a absorbé

$$-\frac{11.800}{300} = -0^{\text{Cal}},04,$$

tous les corps étant dissous dans l'eau, circonstance qui doit la rendre instantanée. On voit que c'est là une quantité négligeable.

Cette trace de réaction inverse s'explique, comme dans tous les cas du même ordre, par l'existence des composés secondaires et dissociés, parmi lesquels figure le nouveau perbromure. Mais il est incontestable que *l'action chimique totale réellement observée est exothermique*, la substitution n'en représentant qu'une très petite fraction; fraction compensée, et au delà, par la somme thermique des combinaisons simultanées; le tout, conformément au principe du travail maximum.

5. L'acide chlorhydrique concentré dissout aussi l'iode en proportion beaucoup plus forte que l'eau : ce qui est l'indice d'une combinaison spéciale (periodure). En effet, j'ai trouvé que 1 litre de cet acide (densité 1,153) a dissous $6^{\text{gr}},04$ d'iode, la liqueur n'étant pas encore saturée; tandis que l'eau pure n'en dissout guère que $0^{\text{gr}},14$. L'iode a été titré par l'hyposulfite (après dilution et neutralisation à l'aide d'un bicarbonate).

Cette dissolution de l'iode dans l'acide chlorhydrique est accompagnée par un dégagement de chaleur très appréciable; quoique la mesure rigoureuse en soit difficile, à cause de la petitesse de la variation thermométrique ($0^{\circ},03$) observée.

6. On obtient des résultats analogues avec le brome et l'acide chlorhydrique étendu; mais ils sont moins caractérisés qu'avec l'acide concentré, à cause de l'action propre

exercée par l'excès du dissolvant sur le brome. Résumons ces nouvelles observations.

Une solution renfermant 1 équivalent d'acide chlorhydrique dans 2^{lit} de liqueur a dissous, après plusieurs jours de contact et d'agitation, $44^{gr},25$ de brome : chiffre qui surpasse de moitié la solubilité du brome dans l'eau pure. Le rapport brut entre le brome et l'hydracide surpasse ici celui de 1 équivalent du premier, pour 2 équivalents du second, c'est-à-dire le rapport observé avec l'acide concentré.

D'où résulte cette conséquence que : si l'on étend d'eau l'acide chlorhydrique concentré saturé de brome, il ne doit donner lieu à aucune séparation de brome liquide : ce que l'expérience a confirmé.

7. Il s'agit maintenant d'établir la constitution véritable de la liqueur obtenue avec le brome et l'acide chlorhydrique dilué, afin de contrôler les résultats observés avec l'acide chlorhydrique concentré. Les expériences qui permettent de résoudre le problème reposent sur les données suivantes, déjà signalées en partie (p. 412 et 413) dans l'étude de l'acide chlorhydrique concentré, mais que j'ai cru utile de soumettre à une nouvelle vérification.

Un courant d'air froid, convenablement prolongé, enlève à cette liqueur, obtenue au moyen du brome et de l'acide chlorhydrique étendu, tout le brome libre qu'elle renferme.

Ce procédé permet, en outre, de doser simultanément le brome et le chlore libres (ou unis sous forme de chlorure de brome), qui peuvent se trouver dans les liqueurs, même en présence des acides chlorhydrique et bromhydrique.

En effet, j'ai établi plus haut (p. 412 et 413) que l'air ne décompose pas l'acide bromhydrique étendu, même en présence de l'acide chlorhydrique, concentré ou dilué.

J'ai reconnu également que le poids de l'acide chlorhydrique entraîné par un courant d'air froid, vers 12°, dans une liqueur de la dilution précédente (1 équivalent = 2 litres) et de même volume (100^{cc}), est négligeable, et je m'en suis assuré par pesée, dans une expérience faite sur l'acide chlorhydrique pur. En effet, les gaz étant dirigés à travers une solution étendue de potasse de même volume, pendant trois heures, puis la potasse saturée par l'acide sulfurique étendu et pur, et la liqueur additionnée d'azotate d'argent, j'ai obtenu seulement 0^{gr},0005 de chlorure d'argent. Or la même solution, traitée à blanc par les mêmes quantités des mêmes réactifs, a fourni pareillement 0^{gr},0005 de chlorure d'argent : l'entraînement est donc négligeable dans les conditions de ces essais.

Il en est de même pour l'acide bromhydrique étendu.

Il est clair que ces dernières vérifications ne pouvaient être faites avec les hydracides concentrés, le courant d'air entraînant une partie des hydracides, en même temps que le chlore et le brome libres.

8. Ces faits étant établis, on peut doser le chlore, le brome libres, ainsi que les acides chlorhydrique et bromhydrique, *tous les quatre simultanément*, dans un même liquide étendu. Il suffit d'éliminer le chlore et le brome libres, à l'aide d'un courant d'air prolongé, en les recueillant dans un tube à boule contenant de la potasse. Puis on acidule celle-ci, on réduit les oxacides par l'acide sulfureux et l'on précipite ensuite les acides chlorhydrique et bromhydrique par l'azotate d'argent. Les sels d'argent mélangés sont recueillis, lavés, séchés à l'étuve (sans fusion) et pesés. Cela fait, on prélève une fraction de ces sels pesant 1^{gr} ou 2^{gr}, environ ; on la pèse et on la traite par un courant de chlore dans une nacelle de porcelaine, chauffée un peu au-dessous du point de fusion du chlorure d'argent. L'élimination totale du brome, accusée par l'invariabilité du poids, exige plusieurs heures, à cause de la formation d'un chlo-

robromure d'argent, très stable, comme j'ai eu occasion de le montrer ([1]).

On déduit des nombres obtenus, par un calcul facile, les poids séparés du brome et du chlore contenus dans les sels d'argent, c'est-à-dire les poids du chlore et du brome libres entraînés par le courant d'air.

La même analyse, appliquée à la liqueur débarrassée par le courant d'air de chlore et de brome libres, permet d'y doser les acides chlorhydrique et bromhydrique.

9. En opérant ainsi avec l'acide chlorhydrique dilué et saturé de brome ($2HCl + 1,1Br$), j'ai recueilli d'abord le brome libre dans une solution de potasse; puis la liqueur alcaline a été rendue acide et réduite par un mélange d'acide sulfurique étendu et d'acide sulfureux. On a précipité ensuite sous forme de sels d'argent les hydracides :

1° Dans la liqueur primitive, privée de brome libre par un courant d'air suffisamment prolongé;

2° Dans la solution alcaline où l'on avait recueilli les produits volatils, solution rendue acide par l'acide sulfurique, et réduite par l'acide sulfureux.

On peut tirer un premier contrôle du rapport équivalent des deux précipités, ramenés à un même poids d'argent : ce qui a fourni le nombre 1,1051. Or, d'après le rapport initial du brome dissous à l'acide chlorhydrique, on aurait dû avoir 1,1060 : contrôle aussi satisfaisant qu'on peut l'espérer, dans une expérience où interviennent 6 données distinctes.

Cela posé, les deux précipités ont été analysés séparément. D'une part, le précipité du chlorure d'argent fourni par la liqueur chlorhydrique, privée de brome libre par le courant d'air, a été analysé. Dans ce précipité, le brome constituait un centième de l'équivalent total des deux éléments halogènes.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 349.

D'autre part, la liqueur potassique a fourni un précipité de bromure d'argent, contenant, d'après l'analyse, près de deux centièmes de son équivalent de chlore; chiffre qui concorde avec le précédent, la proportion équivalente de brome initial n'étant que la moitié de celle de l'acide chlorhydrique étendu ($2HCl + 1,1Br$).

Il est difficile de préciser absolument ces nombres à un millième d'équivalent près, parce que le déplacement complet du brome par le chlore dans le chlorure d'argent sec exige plusieurs heures, même vers le rouge sombre, comme il a été dit, à cause de l'existence d'un sel double (chlorobromure d'argent). Je citerai, par exemple, les chiffres suivants : $0^{gr},7561$ de bromure d'argent, mêlé de chlorure, ont été traités par le chlore vers 300°, dans une nacelle, pendant deux heures, ils se sont réduits à $0^{gr},585$, et il a fallu une heure de plus pour les amener à $0^{gr},581$, chiffre qui n'a plus varié ultérieurement.

En tout cas, les chiffres observés montrent que la substitution du brome au chlore dans l'acide chlorhydrique demeure extrêmement faible et comprise entre de très étroites limites.

10. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans la réaction du brome liquide sur l'acide chlorhydrique dilué ($1^{éq} = 2^{lit}$). J'ai trouvé $+ 0^{Cal},49$ pour Br liquide; c'est-à-dire sensiblement la même quantité de chaleur qu'avec l'eau pure.

Cette quantité devrait être accrue de $0^{Cal},12$ environ, si l'on voulait tenir compte de la chaleur absorbée dans la substitution d'un centième d'équivalent de chlore par le brome, conformément aux données précédentes. Mais cette correction est faible, et l'on voit que la résultante des actions observées entre le brome et l'acide chlorhydrique, soit concentré, soit dilué, est toujours un dégagement de chaleur.

11. Voici maintenant des expériences faites sur quelques chlorures alcalins et sur le chlorure d'argent.

Une solution de chlorure de baryum, presque saturée

à froid (450^{gr} BaCl, 2HO + 1000^{gr} d'eau), a dissous 115^{gr} de brome, poids presque quadruple de celui dissous par le même poids d'eau pure : ce qui accuse la formation d'un *perbromure de chlorure de baryum*, analogue aux perbromures de potassium et de baryum que j'ai eu occasion d'étudier précédemment (ce Recueil, 5e série, t. XXI, p. 375).

La chaleur dégagée dans la dissolution du brome par le chlorure de baryum a été trouvée de $+0^{Cal},56$ pour Br liquide $= 80^{gr}$.

Cette liqueur ne précipite pas de brome, par dilution avec l'eau.

On a cherché ensuite s'il y avait eu substitution du chlore par le brome et dans quelle proportion.

A cette fin, la liqueur a été étendue de son volume d'eau, et l'on y a fait passer un courant d'air froid (*voir* p. 412 et 413). L'entraînement complet du brome a été beaucoup plus lent qu'avec l'acide chlorhydrique, et l'on n'est pas parvenu, même après plusieurs heures, à une élimination absolument totale; ce qui atteste la stabilité des dernières traces du perbromure.

Tandis que 20^{lit} d'air avaient suffi pour éliminer le brome contenu dans 25^{cc} d'acide chlorhydrique fumant, préalablement étendu avec 5 fois son volume d'eau (soit 125^{cc} de liqueur totale); au contraire 60^{lit} d'air n'ont pas suffi pour enlever le brome dissous dans 50^{cc} de la solution de chlorure de baryum, étendue avec son volume d'eau (soit 100^{cc} de liqueur totale). La liqueur renfermait encore à ce moment $0^{gr},0071$ de brome, titrable par l'acide sulfureux. On a prolongé encore le courant d'air pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la dose de brome libre devînt beaucoup plus petite, sans être encore tout à fait nulle. Cependant les pesées ci-dessous montreront qu'elle n'était plus appréciable à la balance.

Cela fait, on a changé en sels d'argent :

D'une part, le chlore (et le brome) de la liqueur, qui y étaient contenus sous forme de sels de baryum;

D'autre part, le brome (et le chlore) entraînés et condensés dans la potasse, après avoir acidulé celle-ci par l'acide sulfurique et l'avoir réduite par l'acide sulfureux.

Le sel d'argent fourni par cette dernière liqueur était formé par du bromure presque pur, contenant, d'après l'analyse, un centième d'équivalent de chlore.

La liqueur qui contenait le chlorure de baryum a donné du chlorure d'argent à peu près pur. En effet, le poids de ce sel, soit 1156^{mgr}, est demeuré le même (je dis 1156), après l'action prolongée d'un courant de chlore. Or, d'après le nombre obtenu dans l'expérience ci-dessus, avec les produits entraînés par le courant d'air, on aurait dû trouver une perte d'un demi-milligramme seulement sur les 1156 : cela rentre dans les limites d'erreur.

Observons que le rapport du bromure formé au chlorure dans la liqueur qui contenait le chlorure de baryum est nécessairement bien plus faible que dans les produits volatils; attendu que ceux-ci sont formés essentiellement par le brome, dont le chlorure de baryum n'avait dissous qu'un quart d'équivalent environ : le rapport un centième observé dans les produits volatils se réduit donc à un quatre-centième dans la liqueur fixe.

On voit par ces résultats combien est faible le déplacement du chlore par le brome à froid, dans le chlorure de baryum.

Cette dose déplacée répondrait à une absorption de $-0^{Cal},11$. En en tenant compte, on voit que l'action directe a dégagé $+0^{Cal},60$: la résultante thermique des effets observés demeure toujours un dégagement de chaleur.

12. La même solution de chlorure de baryum pur a dissous $1^{gr},72$ d'iode, c'est-à-dire douze fois autant que l'eau pure.

13. Une solution de chlorure de strontium presque saturée (400^{gr} SrCl, 6HO + 100^{gr} d'eau) a dissous 92^{gr} de brome; c'est-à-dire trois fois autant que l'eau pure.

La chaleur dégagée a été trouvée : $+0^{Cal},50$ pour Br liq. = 80^{gr}.

Cette liqueur s'est comportée exactement comme la solution du chlorure de baryum, sous l'influence d'un courant d'air froid; c'est-à-dire que l'entraînement complet du brome a été presque interminable, à cause de la stabilité des dernières traces du perbromure formé.

Ainsi 50^{cc} de la solution concentrée, étendue de son volume d'eau et traversée par 60^{lit} d'air, retenaient encore $0^{gr},0044$ de brome libre, ou plus exactement de brome à l'état de perbromure. Après plusieurs heures de passage ultérieur du courant d'air, il y avait encore une trace de brome libre; mais la dose en était négligeable. La dose même du brome substitué était extrêmement faible, car $1129^{mgr},5$ du chlorure d'argent précipité dans cette liqueur, traités par le chlore vers 300°, ont fourni $1129^{mgr},7$; c'est-à-dire que leur poids n'a pas varié au delà des limites d'erreur.

D'autre part, le brome entraîné et condensé dans la potasse contenait 1,2 centième d'équivalent de chlore : chiffre plus sensible que le précédent, parce que le chlorure de strontiane n'avait dissous guère qu'un tiers d'équivalent de brome et même un peu moins : le rapport des deux corps halogènes devait donc être triple dans la partie volatile, de la partie fixe.

Ce faible déplacement avait absorbé — $0^{Cal},13$; chiffre qu'il convient d'ajouter avec le signe contraire aux $+0^{Cal},50$ signalées ci-dessus, ce qui porte l'action directe à $+0^{Cal},63$.

En tout cas, l'action d'ensemble, telle qu'elle a été observée, est exothermique.

14. La même solution de chlorure de strontium pur a dissous $1^{gr},30$ d'iode; soit neuf fois autant que l'eau pure.

15. Enfin, j'ai opéré avec du chlorure d'argent pur ($21^{gr},5$), précipité fraîchement au moyen de l'azotate d'argent et de l'acide chlorhydrique, puis lavé à l'abri de la lumière, par décantation, et exempt en fait de toute teinte ou réduction appréciable : ceci est indispensable pour la correction des expériences consécutives.

Bien entendu, le poids de ce chlorure n'a pu été déterminé directement; mais il a été calculé d'après la quantité initiale d'azotate d'argent précipité.

Ce sel, tout humide, a été mis en suspension dans 600^{cc} d'eau ; on l'a agité avec du brome liquide, en quantité moindre que celle que l'eau pure aurait pu dissoudre. Le système a dégagé dans cette réaction : $+ 0^{Cal},50$ pour $Br = 80^{gr}$ employé.

Le sel retient ensuite le brome avec une grande opiniâtreté, à la façon d'un composé en partie dissocié, et il demeure indéfiniment en émulsion.

On voit par là que les propriétés du chlorure d'argent sont profondément modifiées par la présence du brome qui s'y trouve retenu, en partie à l'état d'une combinaison dissociée (perbromure).

Cependant un courant d'air froid très prolongé élimine presque en totalité le brome libre. Il a fallu un jour entier pour opérer cette élimination. Encore n'était-elle pas totale. Mais on a réussi à compléter ensuite la séparation du brome libre dans le vide, à la température ordinaire; en même temps qu'on éliminait l'eau qui mouillait le sel. On opérait au-dessus d'une capsule contenant de la potasse en morceaux. Cela fait, le sel d'argent ne contenait plus de brome libre, mais encore un peu d'eau.

On a desséché ensuite le sel et on l'a traité par le chlore à une douce chaleur, vers 300°. $1^{gr},6047$ de ce sel, après avoir subi vers 300° l'action d'un courant de chlore prolongé pendant deux heures et demie, se sont réduits à 1,5973.

D'où il résulte que le précipité renfermait deux centièmes d'équivalent de chlore.

Ce chiffre est très faible, comme les précédents, et il montre que la substitution du chlore par le brome, dans l'action du brome sur le chlorure d'argent, à froid, représente un phénomène tout à fait accessoire.

En tout cas, il répond à une absorption de $-0^{Cal},23$. L'action totale aurait donc dégagé $+0^{Cal},73$.

Le résultat total des actions observées est toujours un dégagement de chaleur.

16. En résumé, l'acide chlorhydrique et les chlorures très concentrés dissolvent le brome en quantité considérable et avec dégagement de chaleur : double circonstance qui atteste l'existence de certaines combinaisons formées par addition (*perbromures de chlorures*).

Ces combinaisons sont accompagnées par la substitution d'une très petite quantité de chlore par le brome; substitution qui répond à un phénomène secondaire et négligeable, dans les conditions ordinaires. Elle est accomplie, d'ailleurs, au milieu d'un ensemble de réactions directes, donnant lieu à un dégagement de chaleur; celui-ci est très supérieur à l'absorption que produirait la substitution, si elle avait lieu isolément.

Ce serait donc *une erreur de fait que d'affirmer que cette substitution,* si peu importante d'ailleurs, *développe, dans les conditions où elle s'accomplit réellement, un phénomène endothermique.*

Le déplacement direct du brome par le chlore est la réaction fondamentale : les chimistes l'avaient seule envisagée et regardée même comme exclusive, au point de l'utiliser dans l'analyse, jusqu'à ces dernières années. Elle est exothermique, comme toute réaction directe et simple. Cependant, on peut observer une trace de la réaction inverse, c'est-à-dire du déplacement du chlore par le brome. Mais ce déplacement accessoire n'est pas simple. Au contraire, j'ai établi par de nombreuses expériences qu'il est subordonné à la formation de certains composés secondaires, qui se forment d'une manière nécessaire, tels que :

Le chlorure de brome;

Les perbromures de bromures, que j'ai découverts;

Les perbromures de chlorures, que je viens de signaler;

Enfin les chlorobromures métalliques.

J'ai établi en outre que tous ces composés sont formés avec dégagement de chaleur.

Les uns de ces composés existent surtout à basse température, quoiqu'on puisse encore en constater l'existence jusqu'au rouge (periodure de potassium);

Les autres, tels que les chlorobromures doubles, *se forment et interviennent principalement vers le rouge*, d'après les expériences que j'ai publiées avec M. Ilosvay.

Ces composés divers étant dissociés en partie, dans les conditions mêmes où ils prennent naissance, leur dissociation donne lieu à des équilibres définis entre le chlore et le brome et elle règle la proportion de ces équilibres, conformément aux lois générales de la Thermochimie. Dans tous les cas, il importe d'observer que la formation de ces composés et la faible substitution simultanée qu'ils déterminent fournissent en définitive, et comme somme totale de la métamorphose accomplie, un dégagement de chaleur. C'est là une *question de fait, indépendante de toute théorie*.

J'avais déjà exposé une démonstration expérimentale analogue ([1]) pour deux actions inverses du même ordre : celle du chlorure d'argent sur le bromure de potassium, action normale, fondamentale; et celle du bromure d'argent sur le chlorure de potassium, action accessoire, subordonnée aussi à certaines formations secondaires de sels doubles. Dans toutes ces réactions, soit directes, soit inverses, *telles qu'elles s'accomplissent*, je le répète, l'observation établit qu'il y a pareillement dégagement de chaleur, et, dès lors, vérification complète du principe du travail maximum.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 285; 1883.

SUR L'ACIDE α-ÉTHYLAMIDOPROPIONIQUE ET SES DÉRIVÉS;

PAR M. E. DUVILLIER.

L'acide propionique fournit, comme on le sait, deux séries d'acides amidés. Ces acides amidés diffèrent entre eux par la position qu'occupe le groupe amidogène dans la molécule de l'acide propionique; ou, ce qui revient au même, suivant que ces acides amidés dérivent des acides propioniques chlorés, bromés ou iodés, dans lesquels les halogènes occupent la position α ou la position β.

Ainsi la série α fournit l'alanine ou acide α-amidopropionique, qui a pour formule

$$CH^3-CH,(AzH^2)-CO,OH.$$

A la série β appartient l'acide β-amidopropionique obtenu par Müller (¹)

$$CH^2(AzH^2)-CH^2-CO,OH.$$

Dans la série α on connaît aussi l'acide α-éthylamidopropionique, ou méthylalanine, obtenu par Lindenberg (²), ayant pour formule

$$CH^3-CH,(AzH,CH^3)-CO,OH.$$

J'ai cherché à obtenir, dans la série α, l'acide α-éthylamidopropionique afin de pouvoir l'employer à des recherches ultérieures; je vais exposer la préparation et les propriétés de cet acide.

(¹) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IX, p. 1902; 1876.
(²) *Journal f. praktische Chemie*, t. CXX, p. 244; 1875.

Acide α-éthylamidopropionique.

On connaît plusieurs homologues de l'acide α-éthylamidopropionique; ce sont l'acide éthylamido-acétique ou éthylglycocolle, l'acide éthylamido-α-butyrique et l'acide éthylamido-α-caproïque.

L'acide éthylamido-acétique ou éthylglycocolle

$$CH^2,(AzH,C^2H^5)-CO,OH$$

a été obtenu par Heintz ([1])

J'ai obtenu l'acide éthylamido-α-butyrique ([2])

$$CH^3-CH^2-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH,$$

et l'acide éthylamido-α-caproïque ([3])

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH.$$

Pour obtenir l'acide α-éthylamidopropionique, on fait réagir l'acide α-bromopropionique ([4]) sur une solution aqueuse concentrée d'éthylamine en excès; la réaction se fait d'après la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3-CH,Br-CO,OH}_{\text{Acide }\alpha\text{-bromopropionique.}} + \underbrace{2,(AzH^2,C^2H^5)}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$= \underbrace{CH^3-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH}_{\text{Acide }\alpha\text{-éthylamidopropionique.}} + \underbrace{AzH^2,C^2H^5,HBr.}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

A cet effet on verse lentement de l'acide α-bromopro-

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 27; 1864.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX, p. 196; 1880.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 164; 1883.

([4]) L'acide α-bromopropionique employé pour ces recherches avait été préparé en faisant réagir, en tubes à 120°, le brome sur de l'acide propionique obtenu en traitant le cyanure d'éthyle par la potasse.

pionique (1^{mol}) dans de l'éthylamine (3^{mol} environ). Le mélange de ces deux corps produit un vif dégagement de chaleur. On termine la réaction en maintenant le liquide en ébullition pendant huit à dix heures, dans un appareil à reflux. On ajoute ensuite un excès de baryte caustique en solution, afin de décomposer le bromhydrate d'éthylamine formé, puis l'on distille jusqu'à ce que l'éthylamine soit chassée. On précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique. On traite par l'oxyde d'argent pour enlever l'acide bromhydrique et mettre l'acide amidé en liberté. On enlève par l'hydrogène sulfuré un peu d'argent dissous, on évapore presque à sec et on traite à plusieurs reprises le résidu par l'alcool bouillant. Après refroidissement, l'acide amidé, peu soluble dans l'alcool bouillant et très peu soluble dans l'alcool froid, reste comme résidu. On l'obtient parfaitement pur en le faisant cristalliser dans l'eau ou dans l'alcool.

Le produit ainsi obtenu, séché à 110°, a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I. $0^{gr},396$ ont fourni $0^{gr},737$ d'acide carbonique et $0^{gr},349$ d'eau.
II. $0^{gr},608$ ont fourni 69^{cc} d'azote à 27°,5 sous la pression corrigée de $756^{mm},2$.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide α-éthylamidopropionique.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^5	51,28	50,75	»
H^{11}	9,40	9,79	»
Az	11,97	»	12,41
O^2	27,35	»	»
	100,00		

L'acide α-éthylamidopropionique se dépose de sa solution aqueuse en gros cristaux clinorhombiques, offrant

l'aspect de rhomboèdres. Ces cristaux renferment une demi-molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à la température ordinaire, par une longue exposition au-dessus de l'acide sulfurique. En effet, $2^{gr},240$ de ces cristaux, préalablement exposés à l'air, perdirent au-dessus de l'acide sulfurique $0^{gr},156$. Cette perte correspond à 6,96 pour 100 d'eau : la théorie demande pour une demi-molécule d'eau de cristallisation une perte de 7,14 pour 100.

L'acide α-éthylamidopropionique se dépose de sa solution alcoolique, sous forme de petites paillettes nacrées.

L'acide α-éthylamidopropionique est très soluble dans l'eau. A 25°, 100^{gr} d'eau dissolvent $52^{gr},6$ de cet acide. Il est peu soluble dans l'alcool. A 25°, 100^{gr} d'alcool n'en dissolvent que $1^{gr},9$.

Chauffé avec précaution, cet acide se volatilise sans fondre et sans noircir.

L'acide α-éthylamidopropionique fournit des sels qui sont en général très solubles; plusieurs cristallisent bien.

CHLORHYDRATE D'ACIDE α-ÉTHYLAMIDOPROPIONIQUE.

Ce chlorhydrate s'obtient en dissolvant l'acide α-éthylamidopropionique dans un léger excès d'acide chlorhydrique faible, évaporant à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnant au-dessus de l'acide sulfurique. A la longue on obtient un magma de fines aiguilles. Ce sel est très déliquescent; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

CHLOROPLATINATE D'ACIDE α-ÉTHYLAMIDOPROPIONIQUE.

Ce chloroplatinate s'obtient en ajoutant un léger excès de chlorure de platine à une solution concentrée de chlorhydrate d'acide α-éthylamidopropionique et abandonnant au-dessus de l'acide sulfurique. Le chloroplatinate se présente sous la forme d'une masse de longues aiguilles

enchevêtrées. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau et l'alcool. L'éther le précipite de sa solution alcoolique sous la forme d'une huile.

CHLORO-AURATE D'ACIDE α-ÉTHYLAMIDOPROPIONIQUE.

Ce chloro-aurate s'obtient en mélangeant des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide α-éthylamidopropionique et de chlorure d'or en léger excès et abandonnant au-dessus de l'acide sulfurique. Il se présente en magnifiques cristaux prismatiques, d'un beau jaune d'or, en général volumineux. Ces cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation; ils sont très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

A l'analyse ils ont fourni les résultats suivants :

$2^{gr},047$ laissèrent à l'incinération un résidu de $0^{gr},880$ d'or.

	Calculé.	Trouvé.
Au	43,11	42,99

α-ÉTHYLAMIDOPROPIONATE CUIVRIQUE.

On obtient facilement le dérivé cuivrique de l'acide α-éthylamidopropionique en traitant à une douce chaleur une solution de cet acide par un excès d'hydrocarbonate de cuivre. Après quelques heures de digestion, on évapore et par refroidissement on obtient un sel en petits cristaux prismatiques, d'un bleu foncé magnifique.

Ce sel est assez soluble dans l'eau et l'alcool; les solutions sont d'un beau bleu.

Exposé à l'air ou au-dessus de l'acide sulfurique, ce sel ne varie pas de poids.

Soumis à l'analyse il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},817$ ont fourni $1^{gr},080$ d'acide carbonique et $0^{gr},555$ d'eau.

II. $0^{gr},802$ ont fourni $62^{cc},5$ d'azote à $21°$ et à la pression corrigée de $752^{mm},2$.

III. $0^{gr},908$ fournirent $0^{gr},218$ d'oxyde de cuivre.

Ces nombres conduisent à la composition suivante :

	Calculé.	Trouvé I.	II.	III.
C^{10}	36,20	36,05	»	»
H^{24}	7,24	7,54	»	»
Az^{2}	8,45	»	8,77	»
Cu	19,16	»	»	19,29
O^{6}	28,95	»	»	»
	100,00			

La composition trouvée pour ce sel de cuivre montre donc qu'il renferme 2^{mol} d'eau de cristallisation qu'il ne perd pas au-dessus de l'acide sulfurique. Mais, chauffé à 120°, ce sel prend une couleur violette, en perdant en même temps son eau de cristallisation.

En effet, $3^{gr},039$ de ce sel perdirent, à 120°, $0^{gr},336$. Cette perte correspond à 11,05 pour 100 d'eau; la théorie exige, pour l'α-éthylamidopropionate cuivrique renfermant 2^{mol} d'eau de cristallisation, une perte de 10,86 pour 100.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU MENTHOL;

PAR M. G. ARTH.

INTRODUCTION.

La composition du menthol a été établie par M. Dumas dans son Mémoire sur les essences ([1]). Peu de temps après, Blanchet et Sell ([2]) arrivèrent aux mêmes résultats, et confirmèrent la formule $C^{10}H^{20}O$, qui n'a d'ailleurs jamais été contestée depuis; mais c'est à Walter ([3]) que l'on doit la première étude des propriétés chimiques de l'*essence concrète de menthe,* comme on disait à cette époque. Son but était de décider si le menthol doit être rangé à côté du camphre ou dans la classe des *alcools* qui venait d'être créée par les remarquables travaux de MM. Dumas et Peligot. Après avoir déterminé quelques-unes de ses propriétés physiques, il soumit l'essence de menthe à l'action de l'anhydride phosphorique qui lui fournit le *menthène* $C^{10}H^{18}$, « radical de l'essence de menthe cristallisée », dit-il. Avec l'acide sulfurique concentré, Walter chercha à préparer un acide sulfoconjugué, mais ses essais furent infructueux; par le perchlorure de phosphore, il obtint un composé chloré de substitution $C^{10}H^{17}Cl$, indécomposable par la potasse alcoolique, et non un éther chlorhydrique; enfin, en faisant agir l'acide azotique sur le menthène et le menthol lui-même, il vit se former un acide oléagineux, jaune, qu'il ne put étudier complètement, faute de substance.

([1]) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique,* t. L, p. 232.
([2]) BLANCHET et SELL, *Ann. der Chem. und Pharm.,* t. VI, p. 293.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. LXXII, p. 83.

Comme on le voit, les réactions décrites dans ce travail, réactions étudiées et observées avec le plus grand soin, comme j'ai souvent pu m'en convaincre, n'étaient pas de nature à faire croire à la fonction alcoolique de l'essence de menthe concrète qui n'avait pas fourni un seul dérivé analogue à celui que l'esprit-de-vin aurait offert dans les mêmes conditions. Aussi Walter, qui ne connaissait que les propriétés des alcools étudiés par MM. Dumas et Peligot, et qui ne savait encore rien des caractères différenciels que présentent certaines espèces de cette grande famille, n'hésita pas à rapprocher du camphre le composé qu'il avait étudié.

Oppenheim reprit l'examen de la question à une époque où un grand nombre de faits nouveaux, ajoutés à la connaissance des alcools, pouvaient le diriger dans ses recherches. Son horizon est déjà beaucoup plus limité que celui de son devancier; il se propose simplement de chercher « si le camphre de menthe correspond au camphre ordinaire ou au bornéol » ([1]), dont la fonction alcoolique ne pouvait être contestée depuis les travaux de M. Berthelot. Il cherche, en conséquence, à éthérifier la substance qu'il étudie et réussit à produire des composés auxquels il donne les noms d'*acétate,* de *butyrate,* de *chlorure* et d'*iodure* de *menthyle,* et qu'il regarde comme des éthers; puis il prépare un dérivé sodé analogue à l'éthylate de sodium. Se fondant sur ces analogies avec le bornéol, Oppenheim propose alors de donner au camphre de menthe le nom de *menthol;* car, dit-il, « il est évident que ce corps est un alcool mono-atomique de la même série que l'alcool acrylique; l'acide campholique paraît correspondre à cet alcool ».

Plus tard ([2]), il étudia encore l'*iodure* et le *bromure* de

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LIII, p. 379.

([2]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LVII, p. 360; 1863.

menthyle, et chercha à produire, au moyen de son menthol sodé et de l'iodure ou du chlorure, quelques doubles décompositions destinées « à démontrer plus complètement les relations du menthol avec la série de l'alcool ordinaire ».

Nous voici déjà loin des conclusions tirées par Walter du résultat de ses expériences. Cependant, après avoir établi que le camphre de menthe est un alcool, Oppenheim ne put fournir la démonstration complète de ses idées en établissant l'analogie du menthol et du bornéol. En effet, dans l'espoir de prouver que ce nouvel alcool appartient à la série allylique, il chercha par tous les moyens à l'oxyder, pensant arriver à l'acide *campholique,* qu'il croyait être l'homologue de l'acide acrylique; car

$$\underbrace{C^3H^4O^2}_{\text{A. acrylique.}} + 7\,CH^2 = \underbrace{C^{10}H^{18}O^2}_{\text{A. campholique.}}.$$

Tous les efforts qu'il tenta dans ce sens furent infructueux. Par l'action du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potassium avec l'acide sulfurique, du brome en présence de l'eau, et enfin de l'acide azotique, il ne put obtenir que des produits bromés, nitrés, résineux et mal définis (¹). L'impossibilité de préparer un aldéhyde et un acide possédant le même nombre d'atomes de carbone que le menthol, la production constante du menthène dans ses essais de double décomposition, lui parurent des arguments suffisants pour rapprocher l'alcool mentholique des pseudo-alcools de la série ordinaire, découverts par M. Wurtz. Un doute cependant restait encore dans son esprit, car des pseudo-alcools n'étaient pas encore connus dans la série de l'alcool allylique.

Récemment, le menthol a été l'objet d'une étude faite

(¹) Oppenheim, *Comptes rendus,* t. LVII, p. 363; 1863.

par M. Moriya à l'Université de Tokio, au Japon ([1]). L'action de l'acide azotique, déjà essayée par Walter et Oppenheim, a fourni à ce chimiste, en premier lieu, un corps nitré, explosif, $C^{10}H^{19}AzO^2$, dont la composition n'a pu être déterminée que par l'analyse d'un produit de réduction $C^{10}H^{19}AzH^2$, obtenu par le zinc et l'acide sulfurique. En employant un grand excès d'acide nitrique fumant, M. Moriya a encore obtenu une substance cristallisée qu'il regarde comme de l'acide pyrotartrique normal $CO.OH - C^3H^7 - CO.OH$, malgré quelques différences qui existent entre les propriétés physiques de son acide et celles du corps décrit par Markowinoff. Mais le fait le plus intéressant de ce travail est la préparation d'un composé différant du menthol par 2 atomes d'hydrogène en moins, obtenu par l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique en vase clos. Ce composé, qui répond à la formule $C^{10}H^{18}O$, a reçu le nom de *menthone*. L'auteur ne donne guère de détails sur les propriétés de ce produit, qui me paraît cependant mériter quelque attention. En effet, dans une Note jointe au précédent Mémoire, M. le professeur Atkinson, s'appuyant sur l'existence de la menthone, émet l'avis que le menthol est un alcool secondaire et ajoute, de plus, qu'il doit dériver d'un hydrocarbure à chaîne fermée, formé par addition de 6 atomes d'hydrogène au cymène ordinaire.

Malgré ces travaux, le nombre des dérivés du menthol est encore bien restreint, et la connaissance même des propriétés de ceux qui existent est fort incomplète. De nouveaux faits sont encore nécessaires pour que l'on puisse fixer la place que ce corps doit occuper dans les séries de plus en plus nombreuses des composés organiques, et pour arriver un jour à connaître la structure de son édifice moléculaire, de manière à le reproduire arti-

---

([1]) *Journal of the Chem. Society*; mars 1881, p. 77.

ficiellement, comme on l'a déjà fait pour un grand nombre de principes immédiats que nous offre la nature.

Ayant à ma disposition une certaine quantité de menthol, j'ai repris, de mon côté, l'étude de ce corps, pensant qu'il ne serait pas complètement dépourvu d'intérêt d'établir pour ce composé quelques nouvelles réactions capables de faire voir plus exactement qu'on n'a pu le faire jusqu'ici sa véritable fonction et les ressemblances qu'il offre avec d'autres substances déjà plus étudiées et mieux connues qu'il ne l'est lui-même.

Mon attention s'est surtout portée sur l'action des agents oxydants, que j'ai essayée de nouveau dans l'espoir de préparer enfin un acide dérivé directement du menthol, sans destruction de sa molécule.

J'ai étudié ensuite l'action du cyanogène sur le menthol sodé, pensant trouver là quelques analogies avec l'alcool campholique.

Enfin, j'ai examiné et complété un peu la série des dérivés éthérés commencée par Oppenheim, les propriétés de ces composés fournissant souvent des renseignements précieux sur la nature de la fonction alcoolique d'une substance.

Ce sont les résultats de ces expériences que je vais exposer maintenant, après avoir témoigné à mon savant ami M. Haller toute la reconnaissance que je lui dois pour les excellents conseils qu'il m'a donnés pendant toute la durée de ce travail.

PRÉLIMINAIRES.

Le menthol sur lequel j'ai opéré dans le cours de ce travail était en cristaux maclés, souvent assez longs et d'une fragilité extrême. La matière brute se trouvait imprégnée d'une petite quantité de substance liquide, jaunâtre et huileuse, reste de l'essence au sein de laquelle la cristallisation s'était effectuée. Avant de m'en servir, je l'expri-

mais pour cette raison plusieurs fois entre des doubles de papier à filtre, après l'avoir grossièrement broyée.

Ce menthol, soigneusement séché, comme je viens de le dire, fond à 42° à peu près et peut rester en surfusion à une température bien inférieure. Son point d'ébullition est situé à 211°,5, à la pression de 736^{mm} (température corrigée). Il dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. En employant une dissolution contenant $2^{gr},5$ de substance dans 25^{cc} d'alcool, la déviation mesurée dans un tube de 2^{dm} atteint, pour les rayons jaunes de la flamme du sodium, — 10°,2, à la température de 18°, ce qui conduit à un pouvoir rotatoire moléculaire

$$[\alpha]_D = -50°,1 \text{ (}^1\text{)}.$$

Avec une dissolution contenant $1^{gr},225$ dans le même volume d'alcool, j'ai trouvé

$$\alpha_D = -4°,58,$$

d'où

$$[\alpha]_D = -49°,40 \text{ à } 22°.$$

Après distillation, le résultat a été absolument le même. Ces chiffres sont un peu plus faibles que ceux indiqués par Oppenheim et Moriya, qui donnent, le premier, — 59°,6 ([2]), et le second — 59°,3, sans fournir d'ailleurs ni l'un ni l'autre aucun renseignement sur la couleur des rayons qu'ils ont employés pour faire leurs mesures.

J'ajouterai que j'ai eu occasion d'examiner un échantillon de menthol ayant appartenu à de Montgolfier, et que je dois à l'obligeance de M. Haller; il m'a donné identiquement les mêmes nombres que la substance dont je me suis servi pour mes autres expériences.

([1]) Dans toutes les déterminations de ce genre, dont il sera question plus loin, il sera toujours entendu que le volume de la dissolution sera $v = 25$, et la longueur du tube $l = 2$.

([2]) OPPENHEIM, *Comptes rendus*, p. 378; 1861.

CHAPITRE PREMIER.

OXYDATION DU MENTHOL PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

Tous les chimistes qui se sont occupés du menthol ont étudié l'action des agents oxydants sur ce corps. Oppenheim surtout s'y appliqua, dans l'espoir d'obtenir un homologue supérieur de l'acide acrylique, mais ses tentatives ne furent pas couronnées de succès. Dans ces derniers temps seulement, M. Moriya [1] a obtenu, au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, une substance liquide répondant, d'après lui, à la formule $C^{10}H^{18}O$ et représentant l'acétone de l'alcool mentholique. C'est en raison de cela qu'il lui a donné le nom de *menthone*. On a vu aussi qu'en faisant usage de l'acide azotique concentré, le même auteur croit avoir produit de l'acide pyrotartrique normal.

Depuis assez longtemps, j'ai entrepris, de mon côté, des expériences du même genre en me servant du permanganate de potassium. D'abord, je ne fus pas plus heureux qu'Oppenheim. Ce n'est qu'à la suite de tâtonnements sans nombre que je suis arrivé à trouver un procédé permettant de préparer des quantités appréciables de matière, après n'en avoir obtenu que des traces suffisantes tout au plus pour justifier l'espoir d'arriver à mieux, en déterminant les conditions à réaliser pour réussir l'opération. En effet, je fus bientôt persuadé que la presque totalité du corps formé d'abord par l'oxydation du menthol était détruite par son contact avec le permanganate, de manière à ne plus laisser, en définitive, que les produits de la combustion totale de la substance employée : eau, acide carbonique et acide oxalique. Le problème se réduisit donc

(1) MORIYA, *loc. cit.*

à soustraire autant que possible à l'action ultérieure de l'agent oxydant le corps qui prend naissance le premier. Je jugeai que, pour cela, il fallait diminuer, autant qu'on le pourrait, la durée de l'opération et maintenir constamment le permanganate en présence d'un grand excès de menthol à oxyder. Cette dernière condition était facile à remplir, mais j'ai dû chercher assez longtemps le moyen de réaliser la première.

L'élévation de la température du mélange, poussée seulement vers 60°, ne donne pas de bons résultats. On arrive bien, dans ces conditions, à réduire très rapidement le permanganate employé, mais son action est alors tellement énergique que l'on ne retrouve plus que de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. Il ne faut songer ni au traitement de grandes quantités de matière dans le même vase, ni à l'emploi de liqueurs trop concentrées. Ayant aussi constaté qu'une solution de caméléon additionnée d'un peu d'acide sulfurique est décolorée plus rapidement, toutes choses égales d'ailleurs, que lorsqu'elle est neutre ou alcaline, voici, en définitive, la manière d'opérer à laquelle je me suis arrêté.

Je dispose une série de flacons à large goulot et bouchés à l'émeri, de 2^{lit} environ de capacité et aussi larges que possible, de manière à obtenir une grande surface de contact entre le liquide oxydant et le menthol qui surnage. Dans chaque flacon, j'introduis 8^{gr} de permanganate de potassium cristallisé, puis 500^{cc} d'eau distillée, et, après dissolution du sel, j'ajoute 5^{cc} d'acide sulfurique formé en étendant l'acide pur du commerce de 4 fois son volume d'eau. Je verse alors 4^{gr} de menthol aussi finement pulvérisé que possible, et, après avoir vivement agité le mélange, je dépose les flacons bien bouchés dans un endroit dont la température n'est pas trop basse, le mieux derrière une fenêtre exposée au soleil, ou dans une étuve, de façon à atteindre environ 30°. La réaction commence immédiate-

ment, et peu à peu le menthol se recouvre d'une pellicule brune d'hydrate de bioxyde de manganèse, ce qui rend nécessaire d'agiter les flacons aussi fréquemment et aussi fortement qu'on le peut. Après vingt-quatre heures, on remet dans chaque flacon 2^{gr} de menthol pulvérisé, et l'on répète cette addition après quarante-huit heures. Il faut à peu près quatre jours dans ces conditions pour que tous les flacons soient complètement décolorés; j'ai constaté qu'il se dégage un peu d'acide carbonique pendant la réaction.

A ce moment, la liqueur est toujours fortement acide. On la sursature au moyen d'une solution concentrée de carbonate de sodium; puis, après avoir enlevé la plus grande partie du menthol non attaqué que l'on trouve réuni à la surface, on agite avec un peu d'éther pour n'en pas laisser du tout, on filtre et enfin on évapore au bain-marie jusqu'à réduction à un petit volume. Par le refroidissement, il se dépose une abondante cristallisation formée de sulfates, oxalates et carbonates alcalins. Les eaux mères de ces cristaux sont ensuite additionnées d'acide sulfurique dilué et agitées avec de l'éther qui se charge d'une substance brune, sirupeuse, incomplètement soluble dans l'eau à laquelle elle communique cependant une forte réaction acide et possédant, à chaud surtout, une odeur qui rappelle celle de l'acide butyrique ou valérique. Le poids du produit brut est environ le $\frac{1}{7}$ ou le $\frac{1}{8}$ de celui du menthol employé.

Ce liquide se dissout totalement en présence de l'eau et du carbonate de sodium en provoquant une vive effervescence. En évaporant cette solution à siccité au bain-marie, et reprenant par l'alcool concentré pour éliminer un petit excès de carbonate alcalin, on obtient, après avoir chassé ce véhicule, une substance solide, brune, très déliquescente, que l'on ne peut faire cristalliser et qu'il est impossible de dessécher complètement sans l'al-

térer. Versé dans la solution de ce sel alcalin, l'azotate d'argent donne un précipité blanc, qui, traité par l'eau bouillante, laisse toujours un résidu insoluble assez fort et coloré en brun par un peu d'argent réduit, tandis que la liqueur filtrée laisse déposer des lamelles brillantes dont il sera question plus loin.

Espérant arriver à un résultat plus favorable, j'ai éthérifié le liquide brut résultant de l'oxydation en saturant de gaz chlorhydrique sec sa dissolution dans l'alcool concentré. Le produit de cette opération était un liquide épais, passant à la distillation entre 160° et 180°, sous la pression de 4^{cm}, en redevenant acide et possédant une faible odeur de fruits. Mais, malgré des purifications répétées, toutes les analyses ont toujours fourni des nombres trop faibles pour l'hydrogène et surtout pour le carbone, calculés d'après la composition du sel d'argent cristallisé dans l'eau bouillante. Frappé de la constance de ces résultats, je résolus d'extraire par saponification l'acide contenu dans cet éther; 7^{gr},5 furent placés à cet effet dans un tube scellé, avec de l'eau et de la potasse, et le mélange fut chauffé pendant huit heures à 100°. On trouva dans le liquide aqueux un sel alcalin qui, par double décomposition avec l'azotate d'argent, donna le sel en paillettes dont il a déjà été question plus haut; de plus, il restait une partie de la substance primitive non décomposée qui fut soumise à l'analyse. Les chiffres obtenus différaient notablement des premiers, ce qui permit de supposer que la matière analysée primitivement pouvait être un mélange de deux ou plusieurs éthers se saponifiant successivement, et dont les acides seraient produits simultanément dans l'oxydation du menthol.

Pour élucider cette question, j'ai eu recours à la précipitation fractionnée, par l'azotate d'argent, d'une solution de sel alcalin obtenu avec l'acide brut et débarrassé, aussi complètement que possible, de carbonate de sodium en

reprenant la matière évaporée à siccité par l'alcool concentré. J'ai obtenu ainsi trois précipités successifs, de quantité à peu près égale, dont le dernier s'est formé dans un liquide contenant un excès de solution argentique. Ces précipités furent lavés avec soin et séchés à la température ordinaire sous des cloches renfermant un vase avec de l'acide sulfurique concentré et placées dans l'obscurité; malgré cette précaution, le troisième était noirci à la surface; cependant il a fourni, après la pulvérisation, un essai presque entièrement blanc. Les dosages d'argent effectués sur ces trois sels ont conduit aux résultats suivants :

Numéros.	Argent pour 100.
1	36,7
2	43,8
3	53,3

De plus, j'ai pu constater que le sel n° 1 se dissout intégralement dans l'eau bouillante et cristallise, par le refroidissement, sous la forme déjà connue, tandis que le sel n° 3 ne se dissout pas, mais noircit, au contraire, très fortement lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

Il était dès lors évident que les phénomènes observés d'abord dans l'étude de ces produits étaient dus à la présence de plusieurs acides différents.

J'ai pu constater, dans un assez grand nombre d'essais, que le procédé de la précipitation fractionnée est insuffisant pour séparer facilement et complètement les divers acides formés dans l'oxydation, car le taux d'argent trouvé dans le dernier précipité est toujours variable, et il est d'ailleurs impossible de diriger l'opération avec exactitude. C'est ainsi que j'ai trouvé, une première fois, 53,3 pour 100 d'argent; dans une deuxième opération, 56,4 pour 100, et dans une troisième, 55,4 pour 100.

Quoique ne disposant plus que de quantités assez faibles

de matières, je dus essayer la distillation fractionnée dans le vide, en chauffant avec précaution au bain d'huile. J'observai ainsi qu'à la pression de 15mm de mercure il passe quelques gouttes de liquide vers 130°. Une portion plus considérable se volatilise entre 175° et 180°, puis le thermomètre monte graduellement, le liquide distillé devenant de plus en plus visqueux, pour se fixer à 210° à peu près. A ce moment, le produit de la distillation se solidifie dans l'allonge en une matière cireuse jaunâtre, et il reste dans l'appareil une petite quantité d'une substance résineuse brune qui possède une odeur assez forte. Pour que l'opération réussisse, il est indispensable de la conduire très lentement, en n'élevant la température que petit à petit, autrement des soubresauts violents en compromettraient infailliblement le succès.

Je vais exposer maintenant ce que j'ai pu observer en étudiant ce mélange.

§ I.

La partie la plus volatile, accompagnée d'un peu d'eau, ne se dégage de la masse totale qu'au moment où la température du bain est arrivée à 120°-130° environ, quoiqu'elle soit composée de substances dont les points d'ébullition sont situés normalement plus bas, comme on le verra plus loin. C'est à ce moment seulement que les vapeurs ont une tension suffisante pour vaincre la viscosité du liquide au sein duquel elles se forment, et ce fait est la cause de la difficulté que j'ai éprouvée d'abord à fractionner ce mélange dans le vide. J'ai d'ailleurs constaté, depuis, que l'opération devient parfaitement régulière, si l'on a soin de plonger dans le liquide à distiller une cloche de M. Gernez, de manière à faciliter le dégagement des vapeurs.

La portion qui nous occupe existe en quantité relativement très faible, et il est nécessaire de réunir le produit

d'un très grand nombre d'opérations pour en obtenir quelques grammes. (Ainsi, en oxydant 3^{kg} de menthol par la méthode que j'ai décrite, j'en ai obtenu à peu près 12^{gr}.)

C'est un liquide incolore, mobile et possédant une odeur piquante qui est celle du mélange brut résultant de l'oxydation ; sa réaction est fortement acide, et il se dissout dans une assez faible quantité d'eau, à la surface de laquelle il laisse cependant quelques gouttes huileuses. Cette propriété me fit penser que ce produit était aussi un mélange : c'est pourquoi je le soumis lui-même à une nouvelle distillation fractionnée, sous la pression ordinaire cette fois, et je reconnus de cette manière qu'il se composait de trois acides différents réunis en proportions inégales.

D'abord, j'ai pu recueillir une petite portion d'un acide qui n'est autre que l'*acide formique*, distillant dans les environs de 100°, ayant une odeur très piquante, et, de plus, facile à caractériser par ses propriétés réductrices, en le faisant agir sur un sel d'argent et sur le bichlorure de mercure avec lequel il forme du calomel.

La présence d'acide formique parmi les produits d'oxydation du menthol se comprend aisément, car on sait que cet alcool fournit, par déshydratation, un carbure qui présente beaucoup d'analogie avec les terpènes, et que ces derniers, en s'oxydant, même au contact de l'air seulement, fournissent, entre autres produits, ce même acide formique.

La plus grande partie du liquide distille ensuite vers 140°. Comme il est impossible de séparer d'une manière complète ces divers acides par simple distillation fractionnée, cette nouvelle portion a été transformée en sel de sodium par neutralisation de la solution aqueuse avec du carbonate de sodium en léger excès. En évaporant le liquide jusqu'à siccité et épuisant le résidu par l'alcool, celui-ci dissout les sels des acides gras et laisse le carbo-

nate insoluble. Après avoir chassé l'alcool de la dissolution et repris le résidu par l'eau, on ajoute de l'azotate d'argent pour obtenir, par double décomposition, les sels d'argent du mélange, enfin on purifie ceux-ci par des cristallisations successives. J'ai pu constater ainsi que le sel précipité contenait encore une petite quantité de formiate, car il se réduisait un peu en présence de l'eau à l'ébullition ; mais, en filtrant la solution bouillante, j'ai obtenu, en définitive, une cristallisation de fines aiguilles parfaitement blanches dont l'analyse donna les résultats suivants :

	I.	II.
Substance................	0,7536	0,3042
CO^2.....................	0,5492	»
H^2O.....................	0,1907	»
Ag.......................	»	0,1840

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^3H^5AgO^2$.
C..............	19,86	»	19,88
H..............	2,81	»	2,76
Ag.............	»	60,4	59,6

Ces nombres, en concordance avec le point d'ébullition (140°), montrent que cette partie est formée d'*acide propionique*. Ajoutons que l'on a constaté, d'autre part, que les aiguilles obtenues ressemblaient en tous points au propionate d'argent préparé avec de l'acide propionique pur ; il n'y a donc aucun doute sur la nature de ce produit, c'est bien de l'acide propionique.

Nous avons vu plus haut que le mélange brut du liquide acide passant à 120°-130° sous une pression de 15^{mm} laisse, en se dissolvant dans l'eau, des gouttes huileuses à la surface du liquide. Ce produit huileux est constitué par un troisième acide. En effet, quand on a séparé, par distilla-

tion, le produit bouillant à 140°, il reste dans le rectificateur une portion du liquide qui passe au-dessus de 145° et dont le sel d'argent, préparé et purifié comme il est dit précédemment, a fourni de petits cristaux lamelleux. L'analyse de cette substance a montré que c'est du *butyrate d'argent*. Voici, en effet, les nombres obtenus :

	I.	II.
Substance................	0,2552	0,2236
CO^2....................	0,2276	»
H^2O....................	0,0883	»
Ag.......................	»	0,1245

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^4H^7AgO^2$.
C..............	24,32	»	24,61
H..............	3,84	»	3,59
Ag.............	»	55,6	55,38

En résumé, il résulte de l'examen de ce mélange acide, passant à la distillation lorsque la température du bain est de 120°-130°, qu'il est formé *d'acide formique, d'acide propionique* et *d'acide butyrique*.

§ II.

Si l'on neutralise par le carbonate de sodium la portion qui distille entre 175° et 200°, et qui constitue la majeure partie de la masse acide totale, on obtient, après avoir enlevé par l'alcool l'excès de carbonate alcalin, un sel de sodium qui ne fournit pas de cristallisation nette, même en abandonnant sa dissolution dans le vide sec, de manière à l'évaporer très lentement. L'azotate d'argent forme, avec ce sel, un précipité très volumineux qui a été recueilli sur filtre et lavé à l'eau distillée froide. Traité par une assez grande quantité d'eau bouillante, ce pré-

cipité se dissout en grande partie; cependant il reste aussi une portion insoluble due à la présence d'une petite quantité de l'autre acide dont j'aurai à parler dans la suite. La dissolution filtrée abandonne, en se refroidissant, des lamelles brillantes, à éclat nacré, très difficilement mouillées par l'eau, même bouillante, lorsqu'elles ont été séchées et fort peu solubles dans ce liquide froid. Cette dissolution aqueuse noircit légèrement au bout de quelque temps, tandis que le produit sec ne s'altère que très lentement, à moins qu'on ne l'expose aux rayons directs du soleil.

Après avoir purifié ce sel d'argent par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, je l'ai soumis à l'analyse, en ayant toujours soin de le dessécher pendant plusieurs jours au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré sous une cloche placée dans l'obscurité. Voici les résultats que j'ai obtenus :

	I.	II.	III.	IV.
Substance..........	0,2662	0,2721	0,3166	0,4055
Ag................	0,0975	0,0989	»	»
CO^2...............	»	»	0,4726	0,6049
H^2O...............	»	»	0,1648	0,2141

Ces nombres conduisent aux rapports exprimés par $C^{10}H^{17}AgO^3$. En effet, ils donnent en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour	
	I.	II.	III.	IV.	$C^{10}H^{17}AgO^3$.	$C^{10}H^{15}AgO^3$.
C....	»	»	40,70	40,68	40,95	41,23
H....	»	»	5,78	5,86	5,80	5,15
Ag...	36,62	36,34	»	»	36,86	37,11

et l'acide lui-même doit, par suite, répondre à la composition $C^{10}H^{18}O^3$.

Cet acide a été extrait du sel d'argent cristallisé par l'acide sulfurique très étendu. Il se présente sous la forme

d'un liquide épais dont le point d'ébullition est situé vers 280° à la pression ordinaire, mais la substance placée dans le rectificateur brunit rapidement lorsqu'on la chauffe dans ces conditions et prend une forte odeur empyreumatique, tandis qu'une partie seulement distille inaltérée. A la pression de 15^{mm}, elle passe très régulièrement à 173°-175° du thermomètre plongé dans la vapeur en fournissant un liquide incolore et ne laissant qu'un très faible résidu brun.

Ce nouveau produit est très peu soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'acool et l'éther; il laisse sur le papier une tache huileuse et possède une odeur très faible, au moins lorsqu'il n'est pas chauffé.

A part le sel d'argent dont il a été question plus haut, je n'ai pu obtenir aucun autre composé bien cristallisé. Les sels alcalins préparés au moyen de l'acide pur sont solides, blancs, cristallins, mais très déliquescents.

Je n'ai pas mieux réussi en saturant l'acide par les carbonates de baryum, de calcium et de magnésium; les sels de ces métaux sont tous très solubles dans l'eau et jamais je ne les ai vus cristalliser.

La dissolution du sel de sodium produit avec les sels de

Plomb............	un précipité	blanc.
Peroxyde de fer....	»	brun clair.
Cuivre..............	»	bleu verdâtre.
Platine...........	»	jaune.

La composition de cet acide n'a été déterminée, on vient de le voir, que par l'analyse du sel d'argent cristallisé. N'ayant jamais eu à ma disposition des quantités d'acide libre suffisantes pour en entreprendre la purification complète, opération que le point d'ébullition très élevé de la matière aurait rendue très délicate, j'ai préféré ne pas en opérer la combustion directe. On sait bien que

les sels d'argent sont généralement anhydres, cela n'est cependant pas hors de doute *a priori,* d'autant plus que le sel sur lequel j'ai opéré n'a jamais été séché qu'à la température ordinaire. Il m'a donc paru désirable de confirmer la composition indiquée précédemment par l'analyse d'un ou deux éthers ne donnant lieu à aucune objection de ce genre et plus faciles à purifier que l'acide lui-même, de manière à être bien certain que le sel d'argent est véritablement

$$C^{10}H^{17}AgO^3 \quad \text{et non} \quad C^{10}H^{15}AgO + H^2O.$$

C'est dans ce but que j'ai préparé les éthers *méthylique* et *éthylique* du nouvel acide.

Éther méthylique: $C^{10}H^{17}(CH^3)O^3$. — Ce corps a été formé en faisant agir l'iodure de méthyle en léger excès sur le sel d'argent purifié et placé dans des matras scellés à la lampe. La réaction se fait aisément à la température du bain-marie et elle est complète au bout de quelques heures. Il suffit alors de traiter la masse par de l'éther anhydre et d'évaporer ce dissolvant après avoir séparé par le filtre l'iodure d'argent formé. On trouve ainsi un liquide incolore, plus léger que l'eau, dont l'odeur est douce et éthérée, qui a une saveur brûlante et qui bout à 136°-137° sous la pression de 17^{mm} en redevenant fortement acide; dans l'appareil, il reste une petite quantité d'une substance brune. Il faut pour cette raison le redissoudre dans un peu d'alcool méthylique, saturer l'acide libre avec de la potasse et reprécipiter enfin l'éther en ajoutant de l'eau. La substance séchée sur quelques fragments de chlorure de calcium fondu a été analysée.

Substance..........	0,2130
CO^2................	0,5122
H^2O..............	0,1945

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}(CH^3)O^3$.	$C^{10}H^{15}(CH^3)O^3$.	$C^{10}H^{15}(CH^3)O^2$.
C......	65,57	66,00	66,66	72,52
H......	10,14	10,00	9,09	9,89

Ether éthylique. $C^{10}H^{17}(C^2H^5)O^3$. — Ce dérivé a été obtenu de la même manière que le précédent. De même que celui-ci, il constitue un liquide incolore, assez fluide, moins lourd que l'eau et doué d'une faible odeur un peu poivrée que l'on perçoit le plus facilement en versant quelques gouttes de ce corps sur du papier à filtre où il forme une tache huileuse et persistante. Même sous la pression réduite de 15^{mm}, cet éther ne distille pas sans altération, il passe assez régulièrement à 145° en présentant les mêmes particularités que l'éther méthylique, de sorte que pour l'avoir bien pur, il est nécessaire de le traiter aussi comme je l'ai indiqué pour ce dernier. Après avoir été séché sur du chlorure de calcium fondu, il a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Substance..........	0,3600
CO^2................	0,8830
H^2O...............	0,3354

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}(C^2H^5)O^3$.	$C^{10}H^{15}(C^2H^5)O^3$.	$C^{10}H^{15}(C^2H^5)O^2$.
C....	66,88	67,28	67,92	73,46
H....	10,35	10,28	9,43	10,20

En conséquence, je crois qu'il est impossible de choisir pour cet acide une formule autre que $C^{10}H^{18}O^3$; les rapports qu'elle représente sont ceux qui correspondent le plus exactement aux nombres trouvés dans toutes les analyses que j'ai exécutées.

Quant au poids moléculaire, il n'a pu être déterminé directement. On a vu que tous les composés volatils que

j'ai étudiés sont plus ou moins altérés par l'action de la chaleur, même en se plaçant dans les meilleures conditions pour n'élever leur température que le moins possible. Des expériences destinées à établir la densité de la vapeur de ces substances n'auraient donc pu fournir que des résultats erronés : c'est pourquoi j'ai renoncé à les entreprendre. On peut, d'ailleurs, admettre le nombre 186 correspondant à la formule $C^{10}H^{18}O^{3}$, en considérant que cet acide dérive directement du menthol dont la molécule est bien $C^{10}H^{20}O$, ainsi que cela résulte de la densité de sa vapeur mesurée par Walter (1) et trouvée égale à 5,455.

La formule $C^{10}H^{18}O^{3}$ montre que, outre la formation d'un groupement carboxylique CO.OH, un troisième atome d'oxygène s'est encore introduit dans la molécule du menthol pendant son oxydation. Cette molécule n'ayant en outre perdu que 2 atomes d'hydrogène, on pouvait se demander si la composition du nouveau dérivé n'était pas due à la présence d'un hydroxyle alcoolique substitué à 1 atome d'hydrogène du corps primitif. On sait, en effet, que les groupes tertiaires $=CH-$ peuvent dans certains cas être transformés par oxydation en groupes $\equiv C.OH$. Les faits de ce genre ne sont pas très nombreux; on en connaît cependant quelques-uns : il suffit de rappeler les travaux de Richard Meyer sur la transformation de l'acide cuminique en acide oxypropylbenzoïque (2),

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^{2}}_{\text{Acide cuminique.}} + O = \underbrace{C^{6}H^{4}(C^{3}H^{6}.OH)(CO.OH)}_{\text{Acide oxypropylbenzoïque.}}$$

et sur la production de l'acide oxyisobutyrique en partant de l'acide isobutyrique (3).

$$\underbrace{(CH^{3})^{2}=CH\text{-}CO\,OH}_{\alpha\text{-isobutyrique.}} + O = \underbrace{(CH^{3})^{2}=C\,OH - CO.OH}_{\alpha\text{-oxyisobutyrique.}}$$

(1) WALTER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 86.
(2) R. MEYER, *Bericht. der deuts. chem. Gesells.*, t. I, p. 1284; 1878.
(3) R. MEYER, *ibid.*, p. 1788; 1878.

Ces réactions ont précisément été produites à l'aide du permanganate de potassium dont je me suis servi moi-même dans mes essais.

J'ai donc soumis l'éther éthylique de mon acide à l'action du chlorure d'acétyle. 6gr à peu près de cet éther parfaitement sec ont été placés dans un ballon avec 4gr de chlorure d'acétyle pur, et le mélange a été chauffé au bain-marie pendant cinq heures après que le vase eut été mis en communication avec un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on a mis le tout en contact avec de l'eau pour décomposer le chlorure acide restant, puis on a décanté, lavé et séché le liquide huileux qui surnageait. Ce liquide a distillé dans le vide à la même température (145°) que l'éther primitivement employé. De plus, saponifié en vase clos par une lessive de soude caustique, il a fourni par double décomposition un sel d'argent que l'on fit cristalliser et dans lequel on trouva absolument le même taux d'argent que dans le sel déjà décrit, ainsi que le montre le dosage suivant :

Substance............	0,3308
Ag..................	0,1212

Trouvé pour 100.	Calculé.
36,63	36,86

Or, si la saponification totale avait produit un mélange d'acétate et de sel de l'autre acide, les deux sels d'argent, tous deux fort peu solubles dans l'eau froide, auraient nécessairement cristallisé ensemble, et dans le mélange le taux d'argent se fût trouvé beaucoup plus élevé, l'acétate d'argent contenant 64,6 pour 100 de ce métal, tandis que l'autre sel n'en contient que 36,86.

Le chlorure d'acétyle n'avait donc pas produit de combinaison acétylée et l'on peut croire que l'acide ne présente pas de fonction alcoolique.

Certains auteurs ayant considéré le menthol comme un alcool secondaire ([1]), j'ai fait un essai dans le but de savoir si j'avais affaire à un *acide-acétone*.

Pour cela, le sel de sodium pur a été traité en solution aqueuse par l'amalgame de sodium. La soude en excès fut ensuite transformée en carbonate par un courant de gaz carbonique, après quoi on sépara le carbonate par l'alcool dans le mélange évaporé à siccité au bain-marie. Le sel de sodium enlevé par ce dissolvant a fourni avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui s'est dissous dans l'eau bouillante *sans réduction* et qui a donné de nouveau le sel primitif avec tous ses caractères. *Il ne s'était pas formé de fonction alcoolique dans ce traitement.*

Pour plus de certitude, l'éther éthylique a été traité de la même manière par l'amalgame de sodium, puis par le chlorure d'acétyle; et le sel d'argent résultant de la saponification totale, lavé à l'eau *froide* et séché, a encore présenté la même quantité d'argent que celle qui existe dans le sel primitif.

Nombres obtenus.

Substance	0,2922
Ag	0,1882

Trouvé pour 100.	Calculé.
37,02	36,86

Dans cette expérience, l'éther a été chauffé avec le chlorure d'acétyle entre 120° et 130°, en vase clos, pendant cinq heures, après l'action de l'amalgame de sodium. Le résultat ayant été négatif, elle montre en même temps que ce réactif n'agit pas sur l'éther primitif dans les conditions précédentes.

Il n'existait jusqu'ici, à ma connaissance, qu'un seul

([1]) ATKINSON, Appendice au Mémoire de M. Moriya; *loc. cit.*

acide répondant à la formule $C^{10}H^{18}O^{3}$: c'est l'acide *isovalérylisovalérique* $C^{5}H^{9}(C^{5}H^{9}O)O^{2}$, dont l'éther éthylique a été trouvé en petite quantité parmi les produits de l'action du sodium sur l'isovalérianate d'éthyle [1]. Mais les propriétés de cet acide acétone ne s'accordent pas avec celles que j'ai indiquées pour l'acide dérivant du menthol, ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte par l'inspection du Tableau suivant :

Acide isovalérylisovalérique.	*Acide dérivé du menthol.*
Liquide épais à chaud, consistance de vernis à la température ordinaire.	Liquide un peu épais à la température ordinaire, bien fluide à chaud.
Odeur repoussante rappelant celle de l'acide valérique.	A peu près inodore.
Sel de sodium masse jaune résineuse.	Sel de sodium blanc, solide, cristallin, déliquescent.
Ce sel produit des précipités blancs avec les chlorures de calcium et de baryum.	Ne donne rien avec le chlorure de calcium ni avec le chlorure de baryum.

Le deux acides sont donc différents et ne sauraient être confondus. De plus, il est établi que le menthol peut fournir par oxydation un acide dont la molécule contient autant d'atomes de carbone que l'alcool générateur lui-même. La constitution de ce corps étant encore inconnue, on peut, afin de rappeler son origine, le nommer acide *oxymenthylique*.

§ III.

En arrêtant la distillation à 200°, on trouve après refroidissement une matière solide dans le rectificateur. Cette substance, qui ne forme que le tiers à peu près de la totalité, ne possède pas un point de fusion constant, elle a habituellement une consistance cireuse, et distille entièrement entre 200° et 220° sans que le thermomètre se fixe

(1) GREINER, *Jahresbericht*, p. 322; 1866.

jamais dans cet intervalle. Elle se dissout avec effervescence dans le carbonate de sodium, en fournissant un mélange de sels qu'il est impossible de séparer par cristallisation. J'ai essayé de purifier le sel de ce nouvel acide en mettant à profit sa faible solubilité dans l'alcool, mais je n'ai pas réussi à obtenir des résultats réguliers par ce procédé. J'ai employé ensuite la neutralisation partielle répétée plusieurs fois de suite en enlevant chaque fois l'acide non neutralisé par l'éther, puis décomposant par l'acide sulfurique dilué la dissolution sodique de la portion saturée; il est facile de constater que dans cette dernière partie le point de fusion s'élève par suite de ce traitement, sans qu'il conduise cependant à un produit bien pur possédant toujours des propriétés physiques identiques. Le moyen qui m'a le mieux réussi est le suivant : L'acide impur, fusible entre 65° et 70°, amené à ce point par deux ou trois saturations partielles, est dissous dans de l'eau contenant un peu d'ammoniaque, et abandonné sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré; le liquide se prend, après concentration suffisante, en une masse cristalline radiée, imprégnée d'une substance visqueuse brune, dont il est facile de séparer les cristaux, en les broyant avec quelques centimètres cubes d'alcool concentré qui se chargent de ces matières et laissent la presque totalité du sel ammoniacal insoluble. On recueille cette substance sur un filtre, on lave avec un peu d'alcool, et redissout dans l'eau chargée d'ammoniaque pour recommencer le même traitement.

Après la deuxième ou la troisième opération, suivant la quantité de matière employée, le sel ammoniacal est parfaitement blanc et fournit, lorsqu'on le décompose par l'acide sulfurique dilué, un acide solide régulièrement fusible à 86°-87°,5. Cet acide est extrêmement soluble dans l'eau. Par l'évaporation spontanée de sa dissolution aqueuse, il se prend en une masse cristalline confuse for-

mée de fines aiguilles. L'alcool et l'éther le dissolvent également bien; ce dernier peut le séparer de sa dissolution aqueuse, mais l'extraction n'est jamais absolument complète, même lorsque l'on a renouvelé le traitement plusieurs fois de suite.

L'analyse de trois préparations différentes de cette substance m'a conduit à la formule $C^7H^{12}O^4$, qui montre que l'on a affaire ici à un produit de combustion plus avancée que l'acide dont il a été précédemment question.

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Substance......	0,2987	0,3975	0,3564
CO^2............	0,5752	0,7679	0,6872
H^2O............	0,2061	0,2731	0,2437

ou en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour $C^7H^{12}O^{14}$.
	I.	II.	III.	
C.....	52,51	52,68	52,58	52,50
H.....	7,66	7,65	7,60	7,50

Je n'ai pu faire cristalliser que le sel ammoniacal de cet acide. Il se présente en croûtes cristallines dures et facilement solubles dans l'eau. Seulement il m'a été impossible de me servir de ce produit, facile à purifier d'ailleurs, pour étudier le dérivé organique qu'il contient. En effet, ayant fait à l'aide de ce sel un assez grand nombre de dosages d'ammoniaque et deux combustions, je n'ai jamais trouvé de résultats concordants pour ces analyses, mais j'ai remarqué que, si la substance reste exposée sous le dessiccateur, on observe une diminution dans le taux de l'ammoniaque et une augmentation dans celui du carbone. Après cela, il m'a été facile de constater que, sous la cloche, il se dégage de l'ammoniaque; bien plus, la dissolution aqueuse elle-même perd de l'ammoniaque à la température ordinaire.

En conséquence, j'ai dû recourir à un autre procédé pour déterminer la capacité de saturation du composé $C^7H^{12}O^4$; j'y suis arrivé par la neutralisation au moyen d'une liqueur titrée basique.

6^{gr} d'acide parfaitement pur et sec (substance ayant servi pour l'analyse III) ont été dissous dans de l'eau, et la solution étendue à 100^{cc}. Chaque titrage a été fait avec 5^{cc} de cette liqueur, soit avec $0^{gr},3$ de substance. Le réactif indicateur était la phtaléine du phénol dont le virage est absolument net; le tournesol n'a pas été employé, ses indications étant trop incertaines dans ce cas.

Première série. — Baryte dont $42^{cc},6 = 10^{cc} H^2SO^4 \frac{N}{2}$ ($20^{gr} SO^3$ par litre) :

Solution.	Baryte.
cc	cc
10	64,5
5	32,2
5	32,2

d'où l'on tire que $C^7H^{12}O^4 = 160$ neutralise $154^{gr},30$ BaO, ou $1^{mol},008$ BaO.

Deuxième série. — Baryte dont $20^{cc},6 = 10^{cc} H^2SO^4 \frac{N}{2}$:

Solution.	Baryte.
cc	cc
5	15,5
5	15,5

d'où l'on tire que $C^7H^{12}O^4 = 160$ neutralise $153^{gr},43$ BaO, ou $1^{mol},002$ BaO.

Troisième série. — Soude décarbonatée par la chaux, $21^{cc},5 = 10^{cc} H^2SO^4 \frac{N}{2}$:

Solution.	Soude.
cc	cc
5	16,25
5	16,2
5	16,2
5	16,2

d'où l'on tire que $C^7H^{12}O^4 = 160$ neutralise $62^{gr},285\,Na^2O$, ou $1^{mol},004\,Na^2O$.

Ces déterminations montrent que la capacité de saturation est absolument la même pour les terres alcalines que pour les alcalis libres. De plus, les molécules BaO et Na^2O correspondant à deux unités de saturation, on peut en conclure que le poids 160, ou la molécule $C^7H^{12}O^4$ contient aussi deux unités, en d'autres termes, que l'acide est bibasique.

Ce fait a encore été vérifié par l'analyse du sel d'argent, obtenu en précipitant par l'azotate d'argent la solution complètement neutre du sel de magnésium résultant de l'action de la magnésie calcinée sur le sel ammoniacal lors des dosages d'ammoniaque que j'ai exécutés. Ce sel d'argent bien lavé et séché est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, même bouillante et s'altérant lentement en devenant gris lorsqu'on le maintient longtemps à l'ébullition. A l'analyse il a fourni les nombres suivants :

	I.	II.
Substance	0,8183	0,2856
CO^2	0,6620	»
H^2O	0,2052	»
Ag	»	0,1642

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^7H^{10}Ag^2O^4$.
C	22,06	»	22,46
H	2,78	»	2,67
Ag	»	57,49	57,75

En résumé, le menthol fournit en outre de l'acide monobasique $C^{10}H^{18}O^3$, un deuxième acide bibasique répondant à la formule $C^7H^{12}O^4$ et appartenant par consé-

quent à la série $C^nH^{2n-2}O^4$ dont l'acide oxalique est le premier terme.

On connaît déjà plusieurs acides bibasiques possédant cette composition, mais il est facile de voir que le point de fusion du composé dont il est ici question (86°-87°,5) ne s'accorde avec celui d'aucun des autres. En effet :

L'acide pimélique fond à........	114°	
» α-pimélique à..........	100	
» isopimélique à..........	104	
» diéthylmalonique à	121	
» isobutylmalonique à.....		(éther éthylique seul connu, qui ne donne pas l'acide par saponification.)

En outre, il n'y a pas de ressemblance entre la cristallisation de ces acides libres ou de leurs sels avec les formes que j'ai moi-même observées.

Il y a donc tout lieu de croire que cet acide est différent de ceux qui sont énumérés plus haut. Au nombre de ces derniers se trouve l'acide *pimélique* qui se produit dans l'action de la potasse fondue sur l'acide camphorique. Partant des quelques analogies qui semblent exister entre le menthol et l'alcool campholique dont on regarde le camphre comme l'aldéhyde, je proposerai de donner à l'acide qui nous occupe le nom d'acide *β-pimélique,* en réservant la dénomination d'acide *α-pimélique* pour celui qui se forme par l'oxydation de la subérone $C^7H^{12}O$ au moyen de l'acide azotique concentré.

Enfin, je dois faire remarquer, en terminant ce sujet, que, parmi ces produits d'oxydation, je n'ai jamais trouvé d'acide téréphtalique dont la formation pût donner une raison sérieuse de croire à l'existence d'un noyau benzénique dans la molécule du menthol.

CHAPITRE II.

ACTION DU CYANOGÈNE SUR LE MENTHOL SODÉ.

Les alcools de la série $C^nH^{2n+2}O^2$ ont fourni deux séries de dérivés isomères lorsque l'on chercha à préparer leurs éthers cyaniques. On connaît les composés obtenus en 1848 par M. Wurtz en faisant agir le cyanate de potassium sur les sulfovinates alcalins et ceux que forma Cloëz avec les alcools sodés et le chlorure de cyanogène gazeux et sec. Quoique produites l'une et l'autre au moyen de dérivés du cyanogène, ces deux séries de composés sont cependant loin de se ressembler et se comportent d'une façon fort différente sous l'action des mêmes réactifs. En effet, tandis que sous l'action de la potasse les premiers ne sont pas capables de régénérer l'acide cyanique en s'hydratant, mais donnent naissance à une ammoniaque composée :

$$AzCOR + H^2O = CO^2 + AzH^2R,$$

les seconds se dédoublent au contraire en acide cyanique et alcool, comme le montre l'équation

$$AzCOR + H^2O = CAzOH + ROH.$$

L'ammoniaque saponifie ceux-ci de la même manière que la potasse, alors qu'avec ceux-là elle fournit une urée composée

$$AzCOR + AzH^3 = CO(AzH^2.AzHR).$$

Les acides forment des combinaisons variées avec les composés décrits par M. Wurtz; tantôt ils s'y combinent molécule à molécule, comme le fait l'acide chlorhydrique

$$AzCOR + HCl = AzCOR.HCl;$$

tantôt ils produisent une alcalamide en éliminant de l'anhydride carbonique

$$AzCOR + C^2H^3O.OH = CO^2 + AzH.C^2H^3OR.$$

tandis qu'ils séparent peu à peu la quantité théorique d'acide cyanurique lorsqu'on les met en contact avec les éthers de Cloëz.

En présence de ces faits, il paraît naturel d'envisager comme les vrais éthers cyaniques (ou cyanuriques) les corps qui sont obtenus par le chlorure de cyanogène et de leur attribuer la constitution $\left.\begin{matrix}CAz\\R\end{matrix}\right\}O$; on peut au contraire regarder comme des dérivés de la carbimide CO.AzR ceux que fournit le cyanate de potassium agissant sur un éther sulfurique acide.

Dans ses études sur l'alcool campholique, M. Haller fit agir le cyanogène et plus tard le chlorure de cyanogène sur du bornéol sodé dissous dans du toluène et obtint, dans les conditions spéciales où il a opéré, un produit bien cristallisé répondant, non à la formule $C^{10}H^{17}CAzO$ de l'éther cyanique, mais aux rapports

$$C^{11}H^{19}AzO^{2} = C^{10}H^{17}CAzO + H^{2}O\ (^{1}).$$

Cette substance, qui possède les principales propriétés et la composition des *uréthanes*, est toujours accompagnée de carbonate de camphol $C^{21}H^{34}O^{3}$. Lorsque j'ai commencé cette étude, une pareille réaction n'avait encore été signalée, à ma connaissance, pour aucun autre alcool [2]; j'ai cherché à l'appliquer au menthol, afin de constater si elle peut fournir un argument en faveur de la thèse d'Oppenheim sur les analogies de ce corps avec l'alcool campholique : le succès est venu confirmer cette opinion.

Pour préparer ces dérivés, on fait dissoudre du menthol parfaitement sec dans du toluène absolument anhydre, dans

(1) Haller, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1511 (1881), et t. XCIV, p. 86 (1882).

(2) Depuis, Mudler a signalé la présence de l'uréthane éthylique dans l'eau de lavage du corps de Cloëz, et Ponomareef fit après lui la même observation (*Berl. Bericht.*, t. XV, p. 513; 1882).

la proportion de *une* partie de menthol pour *deux* parties d'hydrocarbure, puis on ajoute le sodium découpé en petits morceaux. Le mélange placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant est ensuite chauffé doucement au bain de sable, de manière à entretenir une tranquille ébullition du toluène jusqu'à ce que le sodium ait disparu. Le dégagement d'hydrogène commence aussitôt et se continue à mesure que le métal entre en combinaison. Il est à peu près impossible de dissoudre ainsi du sodium en quantité plus forte que le dixième du poids de menthol employé; cette proportion est un peu plus faible que celle qui est indiquée par la théorie, et, malgré cela, il faut souvent jusqu'à trente-six heures pour opérer la dissolution totale du sodium dans une opération où l'on fait entrer en réaction 25^{gr} ou 30^{gr} de menthol. Pendant tout ce temps, il faut soustraire le contenu de l'appareil au contact de l'air en reliant l'extrémité du réfrigérant à un tube qui plonge dans un flacon contenant un peu de toluène.

A ce moment, l'hydrocarbure contient un mélange du menthol sodé décrit par Oppenheim (1) et de menthol en excès non attaqué. On y fait alors passer un courant de cyanogène sec ou de chlorure de cyanogène gazeux et l'on observe que le gaz est fortement absorbé en même temps qu'il se produit une élévation assez notable dans la température de la substance contenue dans le ballon dont on a eu soin d'éloigner le bain de sable. La masse s'épaissit peu à peu et le courant gazeux doit être arrêté dès qu'elle commence à brunir. Cette précaution est surtout indispensable si l'on opère avec du chlorure de cyanogène, car si l'action de ce composé est trop prolongée, on n'obtient plus qu'une bouillie brune dont il est impossible d'isoler un produit défini.

Après refroidissement, on agite avec de l'eau pour enlever le cyanure (ou le chlorure) de sodium formé, puis

---

(1) Oppenheim, *Bulletin de la Société chimique*, p. 100; 1861.

on distille l'hydrocarbure qui entraîne quelque peu de menthol, en ayant soin de ne pas trop élever la température vers la fin de l'opération. Si le traitement a été convenablement exécuté, on trouve dans la cornue, lorsqu'elle est revenue à la température ordinaire, une substance solide, cristalline, qui reprise par l'alcool bouillant fournit des cristaux très déliés, souvent assez longs et formés d'aiguilles prismatiques à base rhombe.

Cette nouvelle matière entièrement purifiée ne possède aucune odeur, elle fond à 165°, se sublime sans se liquéfier déjà à la température du bain-marie, et se dissout assez facilement dans l'alcool, l'esprit-de-bois, la benzine, le sulfure de carbone et l'acide acétique bouillant qui ne l'altère pas. Elle est à peu près complètement insoluble dans l'eau froide et ne se dissout qu'en très petite quantité à l'ébullition dans ce liquide d'où elle se dépose par refroidissement en toutes petites aiguilles. La solution dans le chloroforme agit fortement sur la lumière polarisée. La déviation est $\alpha = -3°,95$, si $p = 0,5801$, et la température 21°; d'où

$$[\alpha]_D = -85°,11.$$

Les analyses que j'ai faites de cette substance concordent avec la formule $C^{11}H^{21}AzO^2$, qui est celle de l'uréthane mentholique; voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Substance........	0,3263	0,3485	0,4385
CO^2..............	0,7950	0,8520	»
H^2O.............	0,3150	0,3205	»
Az...............	»	»	0,0308

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{11}H^{21}AzO^2$.
C....	66,4	66,6	»	66,33
H....	10,72	10,21	»	10,55
Az...	»	»	7,024	7,03

Les réactions de ce corps sont pareilles à celles de la campholuréthane; voici ce que j'ai observé à ce sujet.

1. En vase clos, l'eau et l'acide chlorhydrique étendu dédoublent ce produit en acide carbonique, ammoniaque et menthol :

$$C^{11}H^{21}AzO^2 + H^2O = CO^2 + AzH^3 + C^{10}H^{20}O.$$

2. L'action de l'anhydride acétique sur le carbamate d'éthyle a été étudiée par M. Creath [1]. Le composé

$$C^{12}H^{21}AzO^2,$$

mis en digestion à 100° avec ce réactif, ne m'a pas fourni de dérivé acétylé analogue à celui que cet auteur a obtenu avec l'uréthane ordinaire; dans ces conditions les deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre et l'on retrouve après l'opération toute la substance employée sans aucune altération. Mais il en est autrement si l'on chauffe vers 130°-135°. Il se dégage alors de l'acide carbonique en abondance, et, si l'on examine le résidu, après avoir ajouté de l'eau pour détruire l'excès d'anhydride acétique, on trouve qu'il contient une substance liquide un peu huileuse possédant l'odeur et le point d'ébullition situé à 220° de l'*acétate de menthyle*. Quant à la solution aqueuse, elle cède à l'éther une petite quantité d'une substance dégageant de l'ammoniaque sous l'influence de la potasse, mais que l'on ne put obtenir cristallisée, vu sa faible quantité; c'est évidemment de l'*acétamide* que la campholuréthane fournit dans les mêmes circonstances. Le dédoublement s'est donc effectué suivant l'équation

$$C^{11}H^{21}AzO^2 + (C^2H^3O)^2O = CO^2 + C^2H^3O.AzH^2 + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{19} \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O.$$

3. Pour caractériser cette fonction, j'ai encore eu re-

---

[1] M. Creath, *Berichte der deutsch. chem. Gesells.*, p. 1182; 1875.

cours aux combinaisons que Bischoff [1] a préparées avec les aldéhydes benzoïque, cinnamique, etc. On sait, d'après ces travaux, qu'une solution de carbamate d'éthyle dans l'hydrure de benzoïle additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique concentré, se prend en masse et fournit une substance benzoïlée par substitution du groupe C^6H^5-CH à un atome d'hydrogène de l'amidogène, dans deux molécules d'uréthane.

$$2CO\begin{cases}AzH^2\\OC^2H^5\end{cases}+\begin{matrix}C^6H^5\\|\\COH\end{matrix}=H^2O+C^6H^5-CH\begin{cases}AzH-CO-OC^2H^5\\AzH-CO-OC^2H^5.\end{cases}$$

A la vérité, la menthyluréthane est loin de réagir, avec cette facilité, sur l'essence d'amandes amères; pour obtenir la combinaison cherchée, il est nécessaire de faire intervenir l'action de la chaleur et d'employer un grand excès d'hydrure de benzoïle. Je dissous l'uréthane dans trois fois son poids d'essence d'amandes amères bien pure, j'ajoute 10 à 15 parties d'acide chlorhydrique très concentré et je chauffe le mélange, en l'agitant fréquemment jusqu'au moment où la couche supérieure formée par l'hydrure de benzoïle a pris la teinte rouge que lui communique l'acide chlorhydrique. On laisse ensuite refroidir en mélangeant encore quelquefois les liquides. Au bout de quelque temps, la couche supérieure se concrète en une substance cristalline; il suffit alors d'ajouter de l'eau froide et d'essorer la matière à la trompe, de façon à en extraire aussi complètement que possible l'excès d'essence qu'il a fallu employer. Après deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant, on obtient de fines aiguilles, disposées en houppes soyeuses, qui fondent à 143° lorsqu'elles sont parfaitement pures et qui se dédoublent, en s'hydratant, lorsqu'on les fait bouillir

---

(1) Bischoff, *Bericht. der deutsch. chem. Gesells.*, p. 634; 1874.

avec de l'acide chlorhydrique étendu, suivant la réaction connue

$$\underbrace{(C^{10}H^{19}O - CO - AzH^2)^2 = CH - C^6H^5}_{\text{Benzylidène-menthyl-uréthane.}} + H^2O$$

$$= \underbrace{2(C^{10}H^{19}O - CO - AzH^2)}_{\text{Menthyl-uréthane.}} + \underbrace{C^6H^5 - COH}_{\text{Hydrure de benzoïle.}}$$

L'analyse de cette matière a fourni les nombres suivants :

	I.	II.
Substance..........	0,2235	0,2348
CO^2...............	0,5861	»
H^2O..............	0,1980	»
Az.................	»	0,01274

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{29}H^{46}Az^2O^4$.
C...............	71,51	»	71,60
H...............	9,84	»	9,46
Az..............	»	5,42	5,76

L'aldéhyde ordinaire n'a donné qu'une substance visqueuse, qu'il a été impossible de purifier et d'analyser.

4. Vient-on à chauffer le composé $C^{11}H^{21}AzO^2$ au-dessus de 200°, il se décompose et fournit de l'acide cyanurique, que l'on retrouve dans le col de la cornue et qu'il est facile de caractériser, par sa réaction sur le sulfate de cuivre ammoniacal.

5. Chauffé au réfrigérant ascendant pendant quelques heures, avec la quantité théoriquement nécessaire de potasse alcoolique, le même produit se dédouble très nettement en menthol, eau et cyanate de potassium

$$C^{11}H^{21}AzO^2 + KOH = C^{10}H^{20}O + H^2O + CAzKO.$$

On trouve en effet dans le ballon, après l'opération,

une substance cristallisée en petites lamelles, qui, chauffées au bain-marie avec un peu de sulfate d'ammoniaque, donnent de l'urée que l'on a obtenue cristallisée par l'évaporation de sa solution alcoolique, et que l'on a caractérisée au moyen du nitrate mercurique et en la décomposant par l'hypobromite de sodium. D'autre part, l'alcool, au sein duquel s'étaient déposées ces lamelles que l'on vient de reconnaître pour du cyanate de potassium, fut exactement neutralisé par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, ce qui produisit un précipité de sulfate de potassium que l'on sépara par le filtre, puis évapora à siccité. Il resta une substance qui n'était autre que du *menthol,* sur la nature duquel l'odeur et le point de fusion ne laissèrent aucun doute.

Ces deux derniers dédoublements n'ont été signalés jusqu'ici que pour les éthers carbamiques du bornéol et du menthol, si bien que ces deux corps paraissaient de ce chef jouir d'une nature spéciale et posséder une fonction particulière, tenant à la fois des uréthanes et des éthers cyaniques proprement dits, qui devrait les faire ranger dans une classe séparée des uréthanes ordinaires. Pour ce qui est de la production de cyanate de potassium, j'ai pu constater qu'il ne s'agit là que d'une réaction commune à tous les corps de cette espèce, ce qui fournit un argument de plus en faveur de la dénomination adoptée pour nos deux composés. En effet, si l'on chauffe au réfrigérant ascendant du carbamate d'éthyle, avec la quantité exactement nécessaire de potasse en solution dans l'alcool, on obtient, après une demi-heure, une abondante cristallisation de paillettes brillantes qui ne sont autre chose que du cyanate de potassium, ainsi qu'il est facile de s'en assurer [1].

D'après cela, il me semble que la fonction *uréthane* de

---

[1] ARTH, *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 521; 1884.

ce composé est suffisamment établie et il ne reste plus qu'un seul caractère, la formation d'acide cyanurique par l'action de la chaleur, qui pourrait faire hésiter sur ce point; car pareil fait n'a pas encore été observé pour les autres éthers carbamiques déjà connus. Il est possible que cette particularité soit due simplement à l'élévation assez considérable du point d'ébullition de tous les dérivés du menthol (et du bornéol), cette température ne pouvant être atteinte avant de provoquer la décomposition du produit, tandis que les uréthanes de la série éthylique distillent auparavant. Quoi qu'il en soit, ce fait ne suffit pas pour infirmer les preuves tirées des autres réactions que j'ai citées; il rentre, d'ailleurs, dans le même ordre de phénomènes que la production du cyanate de potassium sous l'influence de la potasse alcoolique et montre, une fois de plus, la facilité avec laquelle peuvent s'opérer les transpositions moléculaires dans les substances qui dérivent du cyanogène ou qui peuvent y conduire, phénomène dont la préparation artificielle de l'urée est l'exemple le plus ancien et le mieux connu.

Carbonate de menthyle: $(C^{10}H^{19}O)^2CO$. — Lorsque l'on essaye de concentrer encore les eaux mères alcooliques qui ont laissé déposer les cristaux de menthyluréthane, il est impossible d'en tirer autre chose qu'une matière brune, visqueuse et toujours assez abondante relativement à la quantité de menthol primitivement employée. Ce résidu fut abandonné pendant quelque temps à lui-même dans un endroit chaud, dans l'espoir de le voir se dessécher ou se durcir, mais il n'en fut rien. Toute la masse a été alors introduite dans une grande cornue avec de l'eau que l'on a distillée au bain de sable, en la renouvelant de temps en temps pendant trois jours. On a constaté que la vapeur entraîne du menthol avec un peu d'uréthane et que, en même temps, il se dégage de grandes quantités d'ammoniaque. Après ce traitement, la sub-

stance huileuse à chaud se prend, par le refroidissement en une croûte cristalline, à la surface de l'eau de la cornue. Cette matière, reprise ensuite par l'alcool bouillant, fournit une abondante cristallisation de paillettes brillantes que l'on redissout une seconde fois dans le même liquide, après les avoir préalablement essorées à la trompe, afin de les débarrasser d'une certaine quantité de liquide brun qui les imprègne toujours.

En prenant cette précaution, on les obtient, après deux ou trois cristallisations, à l'état de pureté parfaite. Elles possèdent l'aspect nacré, fondent à 105°, se dissolvent très peu dans l'alcool froid, mieux à chaud, mais sont facilement solubles dans la benzine, le toluène et l'éther qui abandonne ce corps par évaporation lente sous forme de grandes tables, dont l'épaisseur est toujours assez faible. Ces cristaux portent des biseaux de deux espèces différentes, que l'on a mesurés aussi exactement que possible, car la netteté des facettes laisse beaucoup à désirer. Il a cependant été possible d'établir qu'ils dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique et présentent la forme générale d'un octaèdre constitué par des facettes *a*, *o* et un dôme *e* avec les bases *p* toujours très développées. Le petit nombre d'angles que l'on a pu mesurer n'a pas permis de déterminer les éléments du prisme. Voici les moyennes de plusieurs observations :

$$ep = 111^\circ 12',$$
$$op = 128^\circ 52',$$
$$ap = 97^\circ 23'.$$

La solution benzénique dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

$$\alpha_D = -14^\circ,96,$$

si $p = 2,021$, et la température 21°.

D'où

$$[\alpha]_D = -92,52.$$

Chauffé pendant une journée à 100° avec la quantité exactement suffisante de potasse alcoolique, ce corps se scinde intégralement en carbonate de potassium et menthol. Cette réaction très régulière permet de l'envisager comme l'éther carbonique du menthol, et cette manière de voir est pleinement confirmée par la composition élémentaire indiquée par la combustion :

Substance	0,3355
CO^2	0,9160
H^2O	0,3380

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{38}O^3$.
C	74,42	74,55
H	11,19	11,24

La stabilité de cet éther est d'ailleurs considérable. J'ai essayé, mais sans succès, de m'en servir pour préparer l'uréthane mentholique, d'après une méthode générale qui réussit fort bien avec l'éther éthylcarbonique. A cet effet, je l'ai mis en contact pendant plusieurs mois, avec de l'ammoniaque alcoolique et aqueuse dans des flacons que l'on agitait souvent ; après ce temps, toute la substance s'est retrouvée inaltérée. Elle n'est même pas attaquée, lorsqu'on la chauffe en vase clos à 100° avec une solution saturée d'ammoniaque dans l'alcool ; même à 140°, ce réactif agit à peine et ce n'est qu'à 175° que le dédoublement s'effectue en acide carbonique et menthol. Quant à la saponification partielle, je n'ai jamais pu la réaliser.

Quelle est maintenant la réaction qui donne naissance à ces deux composés dans les opérations que je viens de décrire ; comment peut-on expliquer leur formation ? Il n'y a jusqu'ici aucune réponse parfaitement certaine à ces questions.

Étant données les conditions dans lesquelles s'effectue

le commencement de la préparation, en dehors de la présence de l'eau, il paraît probable que le composé primitivement formé est l'éther cyanique proprement dit, ainsi que l'indique la réaction de Cloëz.

$$(1) \quad \begin{cases} C^{10}H^{19}NaO + CAz\text{-}CAz = C^{10}H^{19}CAzO + NaCAz. \\ C^{10}H^{19}NaO + CAz\text{-}Cl = C^{10}H^{19}CAzO + NaCl. \end{cases}$$

Dans la suite des opérations, le composé $C^{10}H^{19}CAzO$ subirait une hydratation et en même temps une modification dans la structure de sa molécule dont le résultat serait la production de l'uréthane

$$(2) \qquad CAz\text{-}O\text{-}C^{10}H^{19} + H^2O = C^{10}H^{19}O\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

Telle est aussi l'explication adoptée par Mulder pour la transformation du corps de Cloëz en carbamate d'éthyle. Puis une partie de l'éther cyanique réagissant sur l'excès de menthol non attaqué par le sodium et sur une molécule d'eau fournirait de l'éther carbonique et de l'ammoniaque

$$(3) \quad \left.\begin{matrix} CAz \\ C^{10}H^{19} \end{matrix}\right\} O + C^{10}H^{20}O + H^2O = CO(C^{10}H^{19}O)^2 + AzH^3.$$

L'idée de faire intervenir l'eau dans ces réactions paraît d'autant plus naturelle que l'on connaît la différence qui existe entre l'action prolongée du chlorure de cyanogène à 100° sur l'alcool aqueux et celle qui se produit avec l'alcool sodé. Dans le premier cas, il se forme précisément les deux éthers qui nous occupent $CO\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix}$ et $CO\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix}$, tandis que dans le second on obtient le cyanate d'éthyle $\left.\begin{matrix} CAz \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$

L'impossibilité d'isoler à l'état de pureté le composé $C^{10}H^{10}(CAz)O$ ne permet pas la démonstration directe de cette hypothèse que je donne du reste sous toutes réserves. Cependant il faut signaler les faits suivants à l'appui de cette opinion.

Dans les nombreuses préparations que j'ai exécutées, j'ai observé que si, après le passage du courant de cyanogène dans le composé sodé, on ne laisse l'eau en contact que fort peu de temps avec la solution benzinique, et, si l'on a soin de dessécher de suite et complètement ce liquide sur du chlorure de calcium fondu après l'avoir décanté, le rendement en uréthane est presque nul et l'on n'obtient qu'une masse visqueuse qu'il est impossible de faire cristalliser. Tout autre est le résultat si l'on prolonge un peu l'action de l'eau et si l'on distille le carbure humide : la dissolution alcoolique du résidu que laisse le toluène fournit alors une cristallisation toujours abondante d'éther carbamique; bien plus, la campholuréthane n'a jamais pu être isolée par M. Haller sans le concours de l'eau bouillante : l'auteur obtenait toujours une masse visqueuse qu'il épuisait avec de l'eau à l'ébullition pour en retirer l'uréthane ([1]).

Enfin le fort dégagement d'ammoniaque qui se produit dans le traitement des résidus de cette première préparation en vue d'obtenir l'éther carbonique peut être invoqué en faveur de l'équation (3) pour expliquer la formation de ce corps qui ne doit pas prendre naissance aux dépens de l'uréthane; car, malgré plusieurs tentatives répétées dans des conditions variées, je n'ai jamais pu transformer en carbonate le composé $C^{11}H^{21}AzO^{2}$, après l'avoir préalablement purifié. En effet, j'ai essayé de faire réagir ce dernier sur du menthol en présence du toluène dans un appareil à reflux pendant vingt-quatre heures, mais les

---

([1]) Communication verbale.

deux corps ont été retrouvés intacts après l'opération. J'ai chauffé ensuite le même mélange avec de l'eau en vase clos, à des températures variées; il ne s'est formé que de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et du menthol, quelquefois un peu de menthène, mais jamais d'éther carbonique. Ici encore il y a analogie complète entre les phénomènes que présentent les dérivés du menthol et ceux de l'alcool campholique, car M. Haller a, lui aussi, fait plusieurs essais dans ce sens sans obtenir plus de succès que moi ([1]).

En résumé, il ressort de tout ce qui précède que le menthol et le bornéol sodés se comportent d'une manière identique avec le cyanogène et le chlorure de cyanogène. Dans les produits obtenus on trouve même fonction, mêmes particularités de propriétés et même origine, toutes choses qui permettent de rapprocher l'un de l'autre les deux alcools générateurs, comme le pensait Oppenheim, aussi bien que de les éloigner des alcools-types de la série saturée dont ils sont loin de posséder tous les caractères.

CHAPITRE III.

SUR QUELQUES ÉTHERS DU MENTHOL.

§ I. — ÉTHERS SIMPLES.

Je commencerai d'abord par quelques observations sur les éthers simples du menthol et spécialement sur le composé $C^{10}H^{19}Cl$ que j'ai particulièrement étudié.

Oppenheim, en faisant agir sur le menthol une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique en vase clos et à 120°, a obtenu une combinaison qu'il a analysée et qu'il a décrite sous le nom de *chlorure de menthyle;* il ajoute : « C'est le même corps que Walter a obtenu par l'action du per-

---

([1]) Communication verbale.

chlorure de phosphore [1]. » Cette assertion, reproduite dans tous les ouvrages classiques [2], n'est pas tout à fait d'accord avec ce que Walter a écrit dans son Mémoire sur l'essence de menthe concrète [3]. En effet, il y dit que ses analyses ne s'accordent pas avec la formule $C^{10}H^{19}Cl$, et se demande alors si le produit qu'il a préparé est un *chlorure de menthène* $C^{10}H^{18}Cl$, ou un *chloromenthène* $C^{10}H^{17}Cl$. Les résultats fournis par ses dosages s'accordant avec cette dernière formule, il se décide à l'adopter, et conclut en disant : « Le menthène et le chloromenthène sont deux corps du même type, ayant entre eux les mêmes rapports que le gaz oléfiant et le gaz chloroléfiant, ou bien encore que l'acide acétique et l'acide chloracétique. » Après cela aucun doute ne paraît possible; pour Walter, le composé obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le menthol est un produit de substitution du menthène et ne saurait être le chlorure dont parle Oppenheim. Ce dernier ne paraît pas d'ailleurs avoir fait une étude comparative des corps chlorés obtenus par les deux procédés.

En y regardant d'un peu plus près, on trouve d'abord que le chloromenthène de Walter bout à 204°, puis se décompose et charbonne, le chlorure de menthyle commence déjà à bouillir à 160° et fournit ensuite un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Une seconde différence entre ces deux corps se trouve dans l'action de la potasse alcoolique. Tandis que le chloromenthène fait preuve d'une stabilité considérable vis-à-vis de ce réactif en retenant tout son chlore [4], le chlorure de menthyle au contraire cède petit à petit tout le sien lorsqu'on chauffe le mélange au réfrigérant ascendant, pour se transformer,

---

(1) OPPENHEIM, *Bulletin de la Société chimique*, p. 100; 1861.
(2) WURTZ, *Dictionnaire*, t. II, p. 337.
(3) WALTER, *loc. cit.*, p. 95 et suiv.
(4) WALTER, *loc. cit.*

avec dépôt de chlorure de potassium, en un liquide oléagineux qui ne passe pas à la distillation à une température déterminée et dont je n'ai pas poursuivi l'étude, me bornant à constater le dédoublement qui établit nettement, je crois, la dissemblance des deux produits.

Dans son étude sur le menthol, Oppenheim, comme on l'a déjà vu, a essayé sans succès de se servir de son *chlorure de menthyle* pour réaliser quelques-unes des doubles décompositions que l'on effectue avec les chlorures de radicaux alcooliques ordinaires. Ainsi, en le faisant réagir sur le menthol sodé, il n'a obtenu que du menthène et point de composé analogue à l'oxyde d'éthyle : le même carbure se produisit par l'action du zinc-éthyle. En présence de ces résultats, on peut se demander si le composé en question est bien un véritable éther chlorhydrique.

Connaissant d'ailleurs l'extrême facilité avec laquelle le menthol perd une molécule d'eau pour se transformer en menthène, il était permis de supposer que c'est cette réaction qui se produit d'abord sous l'influence d'un réactit aussi énergique que l'acide chlorhydrique concentré agissant comme déshydratant, et se combinant ensuite au menthène formé, pour donner naissance à un composé plus semblable aux chlorhydrates térébéniques qu'aux éthers chlorhydriques proprement dits.

Pour m'assurer que les choses peuvent en effet se passer ainsi, j'ai d'abord constaté que le menthène peut s'unir directement avec une molécule d'acide chlorhydrique pour former une combinaison répondant à la formule

$$C^{10}H^{18}HCl = C^{10}H^{19}Cl.$$

A cet effet, j'ai saturé de gaz chlorhydrique sec un mélange de parties égales de menthène et d'éther anhydre. Le gaz est fortement absorbé et l'on constate une élévation notable de la température du liquide : aussi est-il bon de le placer dans un vase rempli d'eau froide ou même de glace

fondante; vers la fin de l'opération le mélange se colore en rouge. On distille ensuite l'éther et on lave rapidement le résidu qui est encore très acide avec une solution très étendue de carbonate de sodium, puis avec de l'eau pure, jusqu'à ce que celle-ci ne se trouble plus par addition de nitrate d'argent, et enfin l'on abandonne le produit sous une cloche avec quelques fragments de chlorure de calcium fondu. On obtient ainsi un liquide huileux, coloré en jaune et même en brun si le courant de gaz chlorhydrique a été trop prolongé, brûlant avec une flamme bordée de vert et possédant une assez faible odeur qui rappelle un peu celle du géranium et celle du chlorhydrate de térébenthène.

De même que le composé décrit par Oppenheim, ce liquide ne peut distiller sans décomposition; au-dessus de 150°, il commence à passer quelques gouttes, puis le thermomètre continue à monter et il se dégage de l'acide chlorhydrique; après l'opération, on trouve un résidu charbonneux dans la cornue.

Le produit, séché sur du chlorure de calcium, a donné à l'analyse :

Substance	0,2780
Chlorure d'argent	0,2188

ou en centièmes :

Chlore	19,45

La formule $C^{10}H^{18}HCl$ exigerait 20,34; mais, vu l'impossibilité de purifier ce liquide qui contient probablement un léger excès de menthène, je n'ai pu avoir d'analyse plus exacte. Celles d'Oppenheim ne sont d'ailleurs pas plus approchées.

Pour me rapprocher encore davantage des conditions où se plaçait ce chimiste, j'ai chauffé du menthène avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, en tubes scellés, à 120° pendant dix heures. En opérant ainsi, le carbure

se combine encore à l'acide, mais moins complètement que dans la préparation que j'ai indiquée plus haut. En effet, dans le produit lavé et séché comme je l'ai dit précédemment, je n'ai trouvé que 16,7 pour 100 de chlore, et je n'ai jamais pu réussir à préparer par ce moyen un composé plus pur.

Maintenu en contact avec de l'eau bouillante, ce chlorhydrate perd son acide chlorhydrique en régénérant du menthène; j'ai vérifié que le chlorure préparé d'après les indications d'Oppenheim se décompose de la même manière. C'est là un phénomène analogue à celui qui a été observé par M. Riban sur les chlorhydrates de certains carbures $C^{10}H^{16}$.

Chauffés avec de l'acétate d'argent en vase clos, les deux produits chlorés fournissent de l'acide acétique, du chlorure d'argent et un carbure ayant les caractères du menthène; il m'a toujours été impossible de constater la présence d'acétate de menthyle dans le contenu des tubes après la réaction.

De ces expériences il me paraît résulter que le *chlorure de menthyle* d'Oppenheim et le *chlorhydrate de menthène* que j'ai préparé sont identiques. Le même fait a déjà été démontré par Kachler et Spitzer [1] pour le *chlorure de bornéol* et le *chlorhydrate de camphène*. Seulement, tandis que ces derniers, en réagissant sur l'acétate d'argent, fournissent un peu d'acétate de camphol et semblent par suite constituer le véritable éther chlorhydrique du bornéol, les dérivés du menthol au contraire offrent plus d'analogie avec les chlorhydrates de térébenthène, ce qui permet d'expliquer pourquoi Oppenheim n'a jamais pu, à l'aide de ce composé, transporter le radical *menthyle* dans les réactions qu'il voulait produire.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. CC, p. 361.

§ II. — Éthers composés.

On ne connaît jusqu'ici que deux combinaisons formées par le menthol avec un acide oxygéné : ce sont l'*acétate* et le *butyrate de menthyle*. Leur existence étant la seule preuve incontestable de la fonction alcoolique de l'essence de menthe concrète, puisque les dérivés chloré, bromé et iodé n'offrent pas de caractères bien définis, j'ai cru qu'il ne serait pas dépourvu d'intérêt de préparer encore quelques-uns de ces éthers ; et, comme il est souvent difficile d'amener à l'état de pureté des corps liquides obtenus toujours en quantité relativement faible et bouillants à une température assez élevée, j'ai tâché d'arriver à des produits solides, cristallisés et par suite parfaitement définis.

1. *Benzoate de menthyle*

$$C^{17}H^{24}O^{2} = C^{6}H^{5}CO.OC^{10}H^{19}.$$

Lorsque l'on chauffe en vase clos, à 170° et pendant quarante-huit heures, les quantités théoriquement nécessaires d'acide benzoïque cristallisé et de menthol, on trouve dans le tube après refroidissement une masse cristalline homogène et quelques gouttelettes d'eau. Cette matière, épuisée par le carbonate de sodium bouillant et recristallisée plusieurs fois dans l'alcool, fournit une substance bien cristallisée, fusible à 54°, entrant en ébullition vers 230° et distillant en éprouvant une décomposition partielle.

Traité pendant quelques heures sous pression par la potasse alcoolique, ce corps se dédouble entièrement en menthol et benzoate de potassium faciles à reconnaître. Chauffé pendant vingt-quatre heures à 250° en tube scellé, il se décompose à peu près complètement en acide benzoïque et menthène.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

Substance	0,4210
CO^2	1,2075
H^2O	0,3575

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{24}O^2$.
C	78,21	78,46
H	9,43	9,23

Cet éther cristallise dans le système rhombique. Les faces que l'on rencontre habituellement sont, outre les pans du prisme, des modifications tangentes sur les quatre arêtes verticales, un octaèdre sur les arêtes de la base qui n'existe plus, et un dôme sur les angles aigus latéraux E. La notation complète du cristal est $m h^1 g^1 a^1 e^2$. Voici le Tableau des angles que ces différentes faces font entre elles :

Nota. — Les angles marqués * ont servi de base pour les calculs.

Angles.	Mesurés.	Calculés.
mm	104°.54′	105° ′
* *mm*	75	»
mh	142.38	142.30
mg	127.24	127.30
ge	108.30	108.30,14″
* *mb*	118.48	»
he	90.00.10″	90
me	»	101.08.15″
be	157.31.30″	157.31.36″

La hauteur du prisme, déterminée par b', est $h = 531,022$ si la base $b = 1000$, et les diagonales ont pour longueur $D = 793,353$ et $d = 608,761$.

Les solutions de ce corps dévient à gauche le plan de la

lumière polarisée. Le dissolvant employé était la benzine cristallisable; on a obtenu une déviation

$$\alpha_D = -6°,93,$$

pour $p = 0,9527$ et $t = 20°$; d'où

$$[\alpha]_D = -90°,92.$$

2. *Succinates de menthyle.* — Avec l'acide succinique, le menthol peut former deux éthers, l'un neutre, l'autre acide.

α-Éther neutre, $C^{24}H^{42}O^4 = C^2H^4(CO, OC^{10}H^{19})^2$. — Pour obtenir le succinate neutre de menthyle, on fait réagir 2^{mol} de menthol sur 1^{mol} d'acide succinique cristallisé, en chauffant le mélange dans des tubes scellés pendant quarante-huit heures entre 140° et 150°. Après refroidissement, les tubes contiennent une bouillie cristalline, que l'on traite comme je l'ai indiqué pour la préparation de l'éther benzoïque. Après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient des cristaux qui fondent à 62° et fournissent un liquide qui bout en se décomposant un peu au-dessus de 220°. En vase clos à 220°, le dédoublement en menthène et acide succinique est presque complet au bout de quelques heures. La saponification et l'analyse montrent que ce corps est bien l'éther succinique neutre du menthol. En effet, voici les chiffres obtenus :

	I.	II.
Substance	0,3520	0,2780
CO^2..............	0,9385	0,7420
H^2O....	0,3370	0,2635

ou en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{24}H^{42}O^4$.
C........	72,70	72,78	73,09
H........	10,63	10,52	10,65

La solution benzénique dévie à gauche la lumière pola-

risée $\alpha_D = -12°,20$ pour $p = 1,8703$, et $t = 20°$; d'où $[\alpha]_D = -81°,52$.

La forme cristalline appartient au système rhombique. Les cristaux présentent l'aspect d'octaèdres tronqués par les bases du prisme et modifiés sur les quatre autres sommets par des facettes dont le développement est très irrégulier et qui appartiennent à des pyramides placées sur les angles E ou A. Les mesures, répétées sur un assez grand nombre de cristaux, ont fourni pour les angles de ce solide les nombres suivants :

Angles.	Mesurés.	Calculés.
* *pe*...........	113°33'	»
ee (sommet).	»	43°6'
ii (sommet)..	»	32.18
aa (sommet).	»	75.12
* *pi*...........	106.9	»
* *pi'*..........	130.22	»
ai...........	136.8	»
* *pa*..........	127.36	»
mm.........	»	125.42.5"
m^1m^1.......	»	54.17.55"

La hauteur du prisme a été déterminée par les facettes *a* et *e* prises pour a^1 et e^1. On obtient ainsi $h = 1155,45$ si $b = 1000$. Les mesures qui correspondent aux facettes des deux pyramides *i* et *i'* ont donné : $i = b^1 b^{\frac{10}{3}} g^3$, et $i' = b^1 b^{\frac{10}{1}} g^1$, de sorte que la notation du cristal complet sera : $a^1 e^1 p i i'$. Les diagonales ont pour longueur $D = 889,82$ et $d = 456,31$.

Quelquefois on observe aussi une seconde facette dans la zone *pe*, mais elle est toujours si petite que l'on n'a pu en faire de mesure précise.

β-*Éther acide*

$$C^{14}H^{24}O^4 = C^2H^4(CO.OH)(CO.OC^{10}H^{19}).$$

L'acide succinique cristallisé ne fournit qu'un seul éther

avec le menthol, mais il en est autrement si l'on emploie son anhydride. Dans ces conditions, en faisant réagir les deux corps molécule à molécule pendant trente-six à quarante heures, à la température de 110°, on trouve une masse cristalline que l'on retire du tube en la dissolvant au moyen d'alcool que l'on chasse ensuite au bain-marie. Il faut alors reprendre le tout par de l'eau et du carbonate de sodium en faisant bouillir quelques minutes; par ce traitement, il se forme à la surface du liquide une couche huileuse qui, après refroidissement, se prend en masse cristalline et qui n'est autre chose que l'éther succinique neutre décrit précédemment. On filtre et l'on ajoute de l'acide acétique en léger excès à la liqueur chauffée vers 80°; on voit alors se réunir à la surface une nouvelle substance fondue qui ne tarde pas à se solidifier en revenant à la température ordinaire et qui tombe alors au fond du liquide.

Cette matière décompose le carbonate de sodium avec effervescence en présence de l'eau bouillante et fournit ainsi une solution quelquefois limpide à chaud, mais toujours trouble lorsqu'elle est refroidie; car elle contient toujours un peu de menthol qu'il faut lui enlever en l'agitant avec de l'éther. On précipite enfin la substance avec de l'acide acétique et on la fait fondre deux ou trois fois avec de l'eau pure, afin d'éliminer totalement l'excès de ce réactif.

Convenablement purifié, ce produit fond vers 62°; il est très soluble dans l'alcool et se prend par évaporation spontanée en une masse cristalline très confuse; avec l'éther, le résultat est le même. Il se dissout en très faible quantité dans l'eau bouillante et se dépose par refroidissement en fines aiguilles.

Sa dissolution benzinique agit sur la lumière polarisée $\alpha_D = -6°,56$ pour $p = 1,3750$, $t = 20°$; et d'où $[\alpha_D] = -59°,63$.

La combustion a donné :

	I.	II.
Substance............	0,5063	0,3635
CO^2................	1,2198	0,8761
H^2O................	0,4300	0,3102

ou en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{14}H^{24}O^4$.
C........	65,69	65,72	65,62
H........	9,42	9,48	9,37

En chauffant cette substance avec de la potasse alcoolique, j'ai obtenu du menthol et du succinate de potassium ; c'est donc bien un éther composé.

Le *sel de sodium* $C^{14}H^{23}NaO^4$ s'obtient par l'action directe de l'acide sur le carbonate. Il est fort soluble dans l'eau et l'alcool et constitue une matière très déliquescente.

Le *sel de potassium* se prépare de la même manière et possède les mêmes propriétés.

Les *sels alcalino-terreux* (Ca, Ba, Sr, Mg) se produisent lorsque l'on verse une dissolution du chlorure de l'un de ces métaux dans une solution du sel de sodium ou de potassium. Ce sont des précipités blancs, solubles dans beaucoup d'eau bouillante, d'où ils se déposent par refroidissement sous forme de fines aiguilles.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{23}O^4$, se prépare par double décomposition du sel de sodium avec l'azotate d'argent. Le précipité, débarrassé des eaux-mères dans lesquelles il s'est formé, peut se dissoudre dans l'eau bouillante et cristallise ensuite en petites aiguilles. Voici le résultat d'un dosage d'argent :

Substance..................	0,3734
Argent....................	0,1112

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{19}AgO^{4}$.
Ag	29,78	29,75

Les sels des autres métaux lourds forment des précipités insolubles de couleurs variées, sauf le sel d'or, qui se dissout à chaud et cristallise en fines aiguilles de couleur jaune pâle.

3. *Ortho-phtalates de menthyle*. — De même que l'acide succinique, l'acide phtalique fournit deux éthers avec le menthol. Tous deux ont été préparés au moyen de l'anhydride phtalique, car on obtient toujours de cette manière les deux éthers mélangés; mais il est facile, en faisant varier les conditions auxquelles on soumet la réaction, de produire l'un ou l'autre en quantité prédominante.

α-Éther neutre, $C^{28}H^{12}O^{4} = C^{6}H^{4}(CO.OC^{10}H^{19})^{2}$. — Pour préparer l'éther neutre, il est nécessaire de chauffer le mélange des deux corps, fait suivant les proportions indiquées par la théorie, pendant quarante heures à 135°-140°. Si l'on ouvre les tubes avant qu'ils soient complètement froids, il est possible d'en faire écouler le contenu, qui est encore sous forme d'un liquide visqueux. Après le traitement nécessaire pour débarrasser le mélange des produits acides ([1]), on trouve une matière solide que l'on fait dissoudre dans l'alcool bouillant, pour l'obtenir cristallisée. Comme les éthers précédemment décrits, celui-ci se décompose en menthène et acide phtalique par l'action de la chaleur en vase clos, au-dessus de 160°, et se saponifie complètement lorsqu'on le chauffe avec de la potasse alcoolique.

([1]) Dans les eaux de lavage alcalines se trouve un peu d'éther acide qui sera décrit plus loin.

La combustion a fourni les chiffres suivants :

Substance..................	0,3540
CO^2......................	0,9834
H^2O......................	0,3063

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{36}O^4$.
C.............	75,75	76,01
H.............	9,61	9,50

Un poids de 2^{gr},0058, en solution dans la benzine cristallisable, a produit au polarimètre une déviation

$$\alpha_D = -15^\circ,2$$

à la température de 20°; d'où $[\alpha]_D = -94^\circ,72$.

Ce nouvel éther fond à 133°. Il est peu soluble dans l'alcool même bouillant, qui le laisse déposer en cristaux groupés en feuilles de fougère, mais se dissout beaucoup mieux dans l'éther. En faisant évaporer très lentement ce dernier véhicule, on peut obtenir de très gros cristaux, souvent isolés, limpides comme du cristal et appartenant au système rhombique. Leur aspect général est celui d'octaèdres formés par la réunion des faces a^1 et e^1, dont les angles quadruples sont tronqués par la base p et par les pans du prisme m. Quelquefois on rencontre encore une deuxième modification sur les angles E, c'est $e^{\frac{1}{2}}$. La notation est donc $a^1e^1pme^{\frac{1}{2}}$.

Voici le Tableau des angles de ces cristaux :

Angles.	Mesurés.	Calculés.
* mm........	97°.59′	
m^1m^1......	82.1	82° 1′
* a^1p........	128.6	»
* $e^{\frac{1}{2}}p$........	114.18	»
$e^1e^{\frac{1}{2}}$........	119.62	»

Angles.	Mesurés.	Calculés.
	° ′	° ′
e^1p.........	»	131.59
a^1m........	126.20	126.25.50″
$e^{\frac{1}{2}}m$.......	126.43	126.43.46″
a^1a^1.......	76.26	76.13
me^1........	»	119.11.40″

La hauteur du prisme déterminée par a^1 est $h = 836,983$ si $b = 1000$, et la longueur des diagonales est $D = 754,519$ et $d = 656,278$.

β-*Éther acide*, $C^{18}H^{24}O^4 = C^6H^4(CO.OH)(CO.OC^{10}H^{19})$. — Si l'on veut préparer principalement du phtalate acide de menthyle, il faut employer 1^{mol} d'anhydride pour 1^{mol} de menthol et n'élever la température que jusque vers 110°, pendant trente-six heures. La matière retirée du tube est traitée par une dissolution bouillante de carbonate de sodium qui laisse un peu d'éther neutre que l'on enlève. Après avoir filtré la liqueur alcaline, on l'agite avec de l'éther qui dissout quelque peu de menthol qu'elle contient encore, puis on chauffe à l'ébullition, afin de volatiliser l'éther dissous; enfin, après refroidissement, on sursature avec de l'acide acétique, ce qui détermine la formation d'un précipité d'abord caséeux et ne devenant quelquefois solide qu'après plusieurs jours de repos. On sépare alors cette substance du liquide acide dans lequel elle s'est formée; on la fait bouillir avec de l'eau que l'on décante encore chaude, et, pour achever la purification, il est bon de redissoudre encore une fois ou deux dans une lessive de carbonate de sodium faible, en décomposant chaque fois la dissolution par l'acide acétique. En dernier lieu, on lave bien à l'eau froide, puis on fait sécher la matière sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique, ou bien dans une étuve chauffée entre 50° et 60°.

Cette substance se présente sous forme d'une poudre blanche très légère, formée de petites aiguilles microsco-

piques. Elle est insoluble dans l'eau froide et bouillante, mais se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, et ne cristallise par l'évaporation d'aucun de ces dissolvants. A 110°, elle fond en un liquide limpide, en se ramollissant à une température un peu inférieure. La solution benzinique dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. $[\alpha]_D = -105°,55$ si $\alpha_D = -13°,30$ pour $p = 1,5750$, et $t = 20°$.

Chauffée avec de la potasse et de l'eau en vase clos, elle fournit du menthol et du phtalate de potassium.

En dissolution alcoolique, cette matière rougit fortement le tournesol. Elle se dissout très facilement dans les lessives bouillantes des carbonates alcalins en dégageant de l'acide carbonique et en formant des sels solubles dans l'eau et l'alcool, mais qu'il est impossible de faire cristalliser. Dissous dans l'eau, ces sels font la double décomposition avec ceux des métaux alcalino-terreux et des métaux lourds, en produisant des précipités tantôt blancs, tantôt colorés et insolubles dans l'eau même bouillante. Le sel de magnésium seul peut cristalliser en paillettes nacrées à peu près insolubles dans l'eau froide et ne se dissolvant que dans une très grande quantité d'eau bouillante. On a dosé le magnésium dans ce sel : 0,6510 de substance ont fourni 0,111 de pyrophosphate de magnésium, ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{36}H^{46}MgO^{8}$.
Magnésium.............	3,68	3,80

Remarques. — Les quelques composés qui viennent d'être décrits, formés par l'action directe du menthol sur des acides organiques, sans intervention d'aucune énergie étrangère autre que la chaleur et se résolvant de nouveau par hydratation dans les deux composants primitifs, caractérisent nettement la fonction alcoolique de la substance

qui fait l'objet de cette étude. Cette conclusion est pleinement d'accord avec celle qu'Oppenheim a tirée de ses travaux, et spécialement de la formation des produits obtenus par l'acide acétique et l'acide butyrique.

Si nous considérons la manière d'être de ces corps, nous retrouvons constamment, comme pour le menthol, la propriété de se dédoubler en menthène et en eau. En effet, lorsque, dans la préparation de ces éthers, on dépasse notablement les températures que j'ai indiquées pour chacun d'eux, ou bien, comme on l'a déjà vu, lorsqu'on les chauffe, déjà formés, au delà de ces températures, on ne trouve plus à peu près que de l'hydrocarbure et de l'acide hydraté. Dans tous les cas, la combinaison est assez lente, et il est nécessaire de prolonger l'action de la chaleur pendant un assez grand nombre d'heures pour atteindre le maximum du rendement. Enfin il est presque inutile d'ajouter que la combinaison des corps mis en présence est toujours loin d'être complète. Sans avoir fait de dosages exacts, j'ai remarqué que, dans les circonstances où j'ai opéré, le poids d'alcool éthérifié était environ de 40 pour 100 de la matière mise en réaction (1).

Dans ses études sur l'éthérification, M. Mentschukin (2) a répété des expériences déjà faites par M. Berthelot avec l'acide acétique, et a trouvé que pour le menthol la vitesse initiale est en moyenne 15,29 et la limite, peut-être un peu trop forte, 61,49. « D'après ces données, dit M. Ments-

---

(1) MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré, en opérant sur l'alcool ordinaire et l'acide acétique, que, si l'on augmente la proportion d'alcool par rapport à celle d'acide, la limite d'éthérification s'élève beaucoup. Je n'ai pas essayé de tirer parti de cette observation, car je séparais toujours l'éther formé de l'excès de menthol non entré en réaction en mettant à profit la différence de solubilité des deux substances dans l'alcool, de sorte qu'un grand excès de menthol eût été plus nuisible qu'utile pour le but que je me proposais.

(2) MENTSCHUKIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 120.

chukin, l'alcool mentholique appartient aux alcools secondaires. » Mais, si l'on considère, d'autre part, la facilité avec laquelle on obtient du menthène dans la préparation de ces éthers, pour peu que la température s'élève, on voit que, d'après les travaux du même auteur ([1]), le menthol possède aussi l'un des caractères qui appartiennent aux alcools tertiaires ordinaires. Nous nous contenterons pour le moment de constater que l'essence de menthe concrète possède la propriété fondamentale des alcools ordinaires, celle de s'éthérifier facilement sous l'action directe des acides organiques.

Enfin il n'est pas encore complètement démontré que le menthène soit au menthol ce que l'éthylène est à l'alcool, quoique, d'après M. Moriya, il fournisse, lorsqu'on le traite par l'acide azotique fumant, de l'acide pyrotartrique comme le menthol lui-même; car, s'il dérive directement de ce dernier, on n'a jamais pu le retransformer en son générateur. Me fondant sur quelques analogies de propriétés du menthène avec les carbures térébéniques, j'ai essayé de le combiner aux éléments de l'eau en employant le procédé dont on s'est servi pour préparer le bi-hydrate de térébenthène. A cet effet, j'ai abandonné pendant plusieurs mois dans un flacon un mélange fait en proportions convenables de menthène, d'alcool et d'acide azotique, mais je n'ai pas obtenu de menthol.

APPENDICE.

ACTION DU MENTHÈNE SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE.

Ayant trouvé, ainsi qu'on l'a vu (Préliminaires), que le menthol dont je me suis servi n'agit pas sur la lumière polarisée d'une manière identique à celle qu'ont indiquée les chimistes qui se sont occupés de cette substance avant

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX.

moi, j'ai eu l'idée d'examiner à ce point de vue le menthène qui en dérive par déshydratation.

Oppenheim [1] et M. Moriya [2] disent tous deux avoir obtenu un carbure *inactif* par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool mentholique; cependant le premier de ces auteurs a préparé un carbure « sensiblement actif à droite » en faisant agir l'ammoniaque ou le sulfure de potassium sur son « iodure de menthyle ». L'action de ce liquide paraît avoir été assez faible d'après l'expression dont se sert Oppenheim, qui ne donne d'ailleurs le résultat d'aucune mesure.

J'ai d'abord déshydraté le menthol au moyen de l'anhydride phosphorique suivant le procédé de Walter [3].

Après avoir répété trois fois cette opération sur une certaine quantité de substance, j'ai obtenu un liquide incolore et mobile dont la presque totalité passe à la distillation entre 162° et 163°; vers la fin cependant, le thermomètre s'élève un peu, probablement parce que la vapeur est surchauffée lorsqu'il reste peu de liquide dans la cornue. Cette substance a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Substance.............	0,3845
CO^2....................	1,2225
H^2O....................	0,4575

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}$.
C............	86,70	86,95
H............	13,21	13,04

Placé dans un tube de $0^m,2$ de longueur, ce carbure

(1) OPPENHEIM, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 362.

(2) MORIYA, *loc. cit.*

(3) WALTER, *loc. cit.*, p. 87.

produit une déviation à droite de $+17° 45'$ pour les rayons jaunes de la flamme du sodium, à la température de $23°$. Après une nouvelle rectification sur l'anhydride phosphorique, dans laquelle tout passe à la température indiquée plus haut, cette déviation devient égale à $+18° 6'$, et monte successivement à $+19°,3$ et $+20°$ par suite de deux nouvelles distillations sur le même réactif.

Il existe donc un menthène *dextrogyre,* dérivé directement par déshydratation d'un menthol *lévogyre* et offrant la particularité de posséder un pouvoir rotatoire instable. Ce phénomène ne saurait d'ailleurs être attribué à une polymérisation, puisque le point d'ébullition du liquide ne change pas, et j'ai en outre vérifié qu'il n'est pas dû à la seule action de la chaleur, car du menthène placé dans un tube scellé et chauffé à $160°$ pendant trois heures a produit, après ce traitement, une déviation identique à celle qu'il montrait auparavant.

En préparant le menthène par le chlorure de zinc, comme l'indiquent Oppenheim et M. Moriya, j'ai encore obtenu un carbure actif, mais l'influence de ce réactif sur le pouvoir rotatoire est moins nette que celle de l'anhydride phosphorique. Si l'on distille du menthol sur du chlorure de zinc récemment fondu, on obtient un produit qu'il faut rectifier encore deux fois sur la même substance. Le thermomètre se fixe d'abord à $163°$, puis monte à $167°$, non plus brusquement et vers la fin de l'opération, comme on l'a vu dans la préparation précédente, mais graduellement et bien avant que tout le liquide ait distillé. J'ai recueilli séparément la portion qui passe de $163°$ à $164°$, et celle qui distille de $164°$-$167°$. Pour la première

$$\alpha_D = +15° 12',$$

et pour la seconde

$$\alpha_D = +11° 42'.$$

Cette dernière portion fut remise sur du chlorure de zinc et distillée, après quoi

$$\alpha_D = +14^\circ 56'.$$

Les deux parties étant devenues à peu près identiques, on les mélangea et le tout fut redistillé sur du chlorure de zinc en fractionnant comme précédemment les produits de la distillation. Le liquide de la première portion soumis à l'analyse a donné :

Substance............	0,4140
CO^2..................	1,3134
H^2O..................	0,4933

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}$.
C..............	86,51	86,95
H..............	13,23	13,04

Pour cette portion

$$\alpha_D = +15^\circ 42'$$

à la température de 25°.

Quant à la deuxième portion, beaucoup plus faible que la première, elle a donné

$$\alpha_D = +11^\circ 50'$$

et une nouvelle rectification sur le chlorure de zinc a élevé cette valeur à $+12^\circ 6'$. Il est probable que le pouvoir rotatoire plus faible de cette partie, dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la première, doit être attribué à un peu de menthol gauche que le chlorure de zinc ne peut plus détruire que très difficilement. En conséquence, le procédé de Walter me paraît préférable à celui d'Oppenheim pour la préparation du menthène pur

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° Par oxydation directe au moyen du permanganate de potassium, le menthol fournit un acide dont la molécule renferme le même nombre d'atomes de carbone que le composé dont il dérive. La formule de cet acide est $C^{10}H^{18}O^3$; elle a été déterminée par les analyses concordantes :

(*a*) Du sel d'argent cristallisé ;
(*b*) De l'éther méthylique ;
(*c*) De l'éther éthylique ;

2° Dans la même opération il se forme encore d'autres acides : l'acide β-pimélique, qui a pour composition $C^7H^{12}O^4$ et dont la formule a été établie par l'analyse de l'acide libre, par celle de son sel d'argent et vérifiée par sa capacité de saturation.

On a encore constaté la présence d'acide butyrique, propionique, formique, oxalique, carbonique.

3° L'action du cyanogène et du chlorure de cyanogène sur le menthol sodé donne naissance dans les circonstances où l'on a opéré :

(*a*) A de l'uréthane mentholique $C^{10}H^{19}O\text{-}CO\text{-}AzH^2$ dont la fonction a été déterminée par plusieurs réactions et par la préparation d'un dérivé avec l'hydrure de benzoïle : $C^6H^5\text{-}CH(C^{10}H^{19}O\text{-}CO\text{-}AzH)^2$;

(*b*) A du carbonate de menthyle $CO(C^{10}H^{19}O)^2$.

4° On a trouvé que le produit chloré $C^{10}H^{19}Cl$ préparé par Oppenheim ne possède pas les véritables caractères d'un éther chlorhydrique, mais se rapproche plutôt des chlorhydrates térébéniques ;

5° Que ce dérivé prend naissance par l'union directe du menthène avec le gaz chlorhydrique.

6° Pour confirmer la fonction alcoolique de l'essence concrète de menthe, on a encore préparé et étudié quelques éthers solides et cristallisés :

(*a*) Le benzoate de menthyle;
(*b*) Le succinate neutre de menthyle;
(*c*) Le succinate acide de menthyle;
(*d*) L'orthophtalate neutre de menthyle;
(*e*) L'orthophtalate acide de menthyle.

7° On a observé sur le menthol étudié un pouvoir rotatoire différent de celui indiqué par les auteurs qui se sont déjà occupés de cette substance.

8° On a préparé avec ce menthol un menthène dextrogyre dont le pouvoir rotatoire croît lorsqu'on le distille sur de l'anhydride phosphorique.

Ainsi qu'Oppenheim l'avait pensé, le menthol possède bien les principaux caractères d'un alcool mono-atomique. Mais faut-il à cause de cela chercher à le classer parmi les alcools primaires, secondaires ou tertiaires en attachant à ces expressions le sens qu'on leur attribue généralement? Je ne le crois pas. En tout cas, les éléments suffisants pour opérer ce classement avec certitude font encore défaut.

Jusque dans ces derniers temps, on s'accordait à le regarder comme un alcool tertiaire. L'absence totale de produits d'oxydation, sa facile décomposition en menthène et en eau, les phénomènes que l'on remarque dans la décomposition de ses éthers, pouvaient jusqu'à un certain point justifier cette déduction et le faire rapprocher de l'hydrate d'amylène auquel il ressemble sous certains rapports.

M. Moriya ayant préparé par oxydation la *menthone* ou *acétone mentholique*, cette opinion fut abandonnée et l'on n'hésita pas à faire du menthol un alcool secondaire. Atkinson se prononce formellement dans ce sens [1].

[1] Appendice au Mémoire Moriya, *loc. cit.*

Faudra-t-il maintenant dire que le menthol est un alcool primaire après avoir démontré qu'il fournit un acide contenant comme lui 10 atomes de carbone? Cette conclusion ne me paraîtrait pas exacte. En effet, il est certain que ce corps participe à la fois aux caractères des trois espèces d'alcools. Comme les alcools primaires il fournit un acide sans scinder sa molécule; il se place parmi les alcools secondaires par la formation d'une acétone et par la vitesse initiale de son éthérification étudiée par Mentschukin; enfin il pourrait être alcool tertiaire si l'on ne voulait considérer que la facilité avec laquelle il se décompose, de même que ses éthers, en menthène et en eau. Auquel de ces caractères faut-il accorder la préférence? Le choix est au moins embarrassant, de sorte que jusqu'à preuve du contraire il me sera permis de considérer le menthol comme offrant des caractères à lui particuliers, en raison de la structure intime de sa molécule, et l'on voudra bien comprendre pourquoi je ne cherche pas à le classer dans l'une ou l'autre catégorie.

En présence de pareils faits, on peut se demander s'il est bien légitime de soumettre aux règles que l'on applique à des corps relativement simples, comme les alcools de la série grasse, des substances aussi compliquées que le menthol dont les réactions sont encore aussi obscures et dont l'édifice moléculaire est aussi mobile. N'est-il d'ailleurs pas bien probable qu'un groupement d'atomes dont le caractère fondamental est de constituer une fonction alcoolique ne doive quelques-unes de ses propriétés à l'influence des groupements voisins ou à celle de la molécule tout entière dont il fait partie? Dans cet ordre d'idées, il est évident que l'ensemble des propriétés que présente un groupe donné d'atomes ne sera pas toujours le même et dépendra de ce qui l'accompagne.

Cette opinion est l'extension naturelle à la fonction *alcool* des considérations que l'on a été obligé d'admettre

pour le caractère acide. On sait maintenant que ce caractère peut exister indépendamment de la présence d'un groupe carboxylique CO.OH et provient de la nature plus ou moins électronégative des radicaux situés dans le voisinage de l'hydrogène qui devient remplaçable par des radicaux électro-positifs. Cette propriété a été reconnue à un assez grand nombre de composés, tels que des carbures nitrés ([1]), l'éther acétylacétique et surtout l'éther cyanoacétylacétique ([2]), l'éther cyanomalonique qui décompose les carbonates ([3]), les acides ferrocyanhydriques, etc.

En attendant, si le menthol offre quelques analogies, c'est, je crois, du côté de l'alcool campholique qu'il faut les chercher, sans qu'il soit légitime cependant d'assimiler complètement les deux composés. Tous deux présentent une fonction alcoolique particulière, tous deux fournissent des produits d'oxydation, dont la série est encore à compléter, il est vrai, pour le menthol, et la ressemblance des produits obtenus par l'action du cyanogène est frappante de part et d'autre :

rnéol, $C^{10}H^{18}O$,	Menthol, $C^{10}H^{20}O$,
mphre, $C^{10}H^{16}O$,	Menthone, $C^{10}H^{18}O$,
ide camphique, $C^{10}H^{16}O^2$,	» »
ide oxycamphique ([4]), $C^{10}H^{16}O^3$,	Acide, oxymenthylique $C^{10}H^{18}O^3$,
ide camphorique, $C^{10}H^{16}O^4$,	» »
mphol-uréthane $C^{11}H^{19}AzO^2$,	Menthyluréthane, $C^{11}H^{21}AzO^2$,
rbonate de camphol$(C^{10}H^{17}O)^2CO$,	Carbonate de menthyle$(C^{10}H^{19}O)^2CO$

On trouverait une raison de plus pour opérer ce rapprochement en adoptant une opinion qui rattache le menthol à la série térébique avec laquelle le camphol possède

([1]) V. Meyer et Stuber, *Bericht. der deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 514. — Tscherniak, *ibid.*, p. 712.

([2]) Haller et Held, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 235.

([3]) Haller, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 142.

([4]) De Montgolfier, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 16.

aussi certaines affinités. Quoiqu'une discussion approfondie des réactions permettant d'établir la constitution du corps qui nous occupe me paraisse encore prématurée dans l'état actuel de nos connaissances, je ne puis passer sous silence cette idée émise par Atkinson dans une Note dont j'ai déjà eu occasion de parler. Il y affirme que « ce corps dérive d'un hydrocarbure saturé, à chaîne fermée, constitué par addition de 6 atomes d'hydrogène ou cymène ordinaire ». Cette opinion n'est d'ailleurs pas motivée. Peut-être est-elle fondée sur une expérience de M. Berthelot (1) qui, en chauffant le menthol avec de l'acide iodhydrique concentré, a obtenu pour produit principal de l'hydrure de terpilène $C^{10}H^{20}$, ce qui permet d'admettre pour ce corps la même constitution fondamentale que pour le térébenthène. On sait d'autre part que les dérivés de ce dernier fournissent facilement du cymène [méthylpropylbenzine [(1), (4)], ainsi qu'Oppenheim l'a montré pour le bibromure $C^{10}H^{16}Br^2$ qui, traité par l'aniline, subit cette transformation en perdant deux molécules d'acide bromhydrique (2). Cependant la présence d'acide téréphtalique n'a pas encore été signalée parmi les produits d'oxydation du menthol ou du menthène, tandis que cet acide se forme toujours dans l'action de l'acide azotique sur le térébenthène.

Les chaleurs de combustion ne fournissent pas de renseignements plus précis que les réactions analytiques étudiées jusqu'à ce jour. Louguinine a comparé sous ce rapport l'*allyldipropylcarbinol* liquide avec son isomère solide, le menthol (3). Il a trouvé par des déterminations dont l'exactitude n'est pas absolue, il le dit lui-même,

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XX, p. 254.
(2) OPPENHEIM, *Bericht. der deutsch. chem. Gesells.*, t. V, p. 627 et 628.
(3) LOUGUININE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 386 et 387.

et sans avoir mesuré la chaleur de fusion de la substance, que « la chaleur de combustion du menthol solide diffère d'à peu près 3 pour 100 de celle trouvée pour l'allyldipropylcarbinol ». L'auteur ajoute que cette différence n'est pas concluante et « n'est pas en contradiction avec d'autres démonstrations qui font ranger le menthol dans la série des alcools *allyliques* ». Ces démonstrations, je ne les ai trouvées nulle part, je ne connais à cet égard que les idées d'Oppenheim qui considérait l'acide campholique comme devant dériver de l'alcool mentholique, ce qu'il tenta en vain de démontrer, et qui, en outre, prenait cet acide pour un homologue supérieur de l'acide acrylique, ce qui a été reconnu faux depuis cette époque.

En conséquence, il faut avouer que la constitution du menthol est loin d'être connue, qu'il est impossible de l'établir aujourd'hui, bien plus qu'il faut reconnaître à ce corps des propriétés particulières qui empêchent même de décider avec certitude quel est le groupe caractéristique des alcools auquel il doit ses propriétés fondamentales, et font voir qu'il appartient à une série de corps pour lesquels des règles certaines de classification sont encore à établir.

ESSAI DE CALCUL DES POIDS ATOMIQUES DE M. STAS;

PAR M. J.-D. VAN DER PLAATS.

Il y a un quart de siècle que M. Stas commença à publier ses recherches sur les poids atomiques de l'argent et de quelques autres corps. Cinq années plus tard, en 1865, dans un Mémoire étendu que M. de Marignac a qualifié comme beau, magnifique, immense, il a complété et

amplifié ces déterminations. Ayant soumis à un nouvel examen la *voie humide* de Gay-Lussac, M. Stas publia ensuite ses recherches sur le chlorure et le bromure d'argent, dont l'étude, bien difficile du reste, est indispensable pour bien apprécier son Mémoire sur le rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures. Ce dernier travail, quoique présenté en 1876 à l'Académie de Bruxelles, n'a été imprimé que six ans plus tard.

Il est fort peu connu, et je ne l'ai jamais vu cité, quoique quelques déterminations antérieures y soient corrigées.

Bien souvent, j'ai étudié et consulté ces œuvres, à cause des renseignements nombreux qu'elles me fournissaient pour mes propres expériences sur les poids atomiques du carbone, phosphore, zinc, étain et hydrogène ([1]). Le contrôle auquel j'ai soumis les calculs de M. Stas semble superflu, vu qu'il s'agit des expériences d'un savant qui ne fut jamais égalé en exactitude. Peut-être sera-t-on étonné autant que je l'ai été, en apercevant que les Mémoires originaux contiennent de nombreuses erreurs de calcul et de typographie, dont quelques-unes sont très sensibles.

Dans sa première publication, M. Stas donne un Tableau des poids atomiques qui résultent de ses recherches, mais il ne dit presque rien sur la manière de les calculer. Dans les deux autres Mémoires, on trouve de plus amples renseignements là-dessus; mais, comme ces livres ont été écrits par parties, à des époques éloignées, le sujet n'y est pas traité d'une manière générale. Personne n'a encore refait le calcul du système complet de ces déterminations, ce qui m'encourage à publier cet essai ([2]). Je m'empresse de dire que c'est là le seul

([1]) Une notice préliminaire est insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 5 janvier 1885, t. C, p. 52 et 1175.

([2]) C'est une partie d'un long et fastidieux travail, qui s'étendait sur tous les corps simples. Après les livres récents de MM. Becker, Clarke,

point sur lequel je pourrais contrôler et corriger le travail de l'illustre savant de Bruxelles. Ayant voué plusieurs années à des recherches analogues, je sens d'autant mieux la vaste distance qui sépare les déterminations de poids atomiques des autres chimistes de celles de M. Stas.

Les remarques et les corrections que je vais communiquer reposent toujours sur les observations et les données de M. Stas lui-même.

Meyer et Seubert, Sebelien et Ostwald, la publication détaillée de ces calculs serait inutile. Je me permets seulement de communiquer mes résultats, c'est-à-dire, les poids atomiques qui me semblent les plus *vraisemblables*, et l'*incertitude* qui règne encore sur chacun d'eux.

Tableau des poids atomiques d'après les calculs de M. van der Plaats.

	Poids atomique.	Incertitude.		Poids atomique.	Incertitude.		Poids atomique.	Incertitude.
Ag...	107,93	0,01	Ga...	70	1	Rb...	85,4	0,1
Al...	27,08	0,05	Gl...	9,1	0,2	Rh...	104	1
As...	75,0	0,3	H....	1,00	0,005	Ru...	104	1
Au...	196,7	0,5	Hg...	200,1	0,2	S....	32,06	0,01
Az...	14,05	0,01	In...	113,7	0,5	Sb...	120,0	0,2
Ba...	137,1	0,1	Ir...	193,0	0,2	Sc...	44	0,5
Bi...	208,0	0,3	I.....	126,86	0,01	Se...	79	0,2
Bo...	11,0	0,1	K....	39,144	0,01	Si...	28,0	0,1
Br...	79,955	0,01	La...	138	2	Sm..	150	0,5
C....	12,005	0,005	Li...	7,02	0,01	Sn...	118,1	0,1
Ca....	40,0	0,05	Mg...	24,4	0,05	Sr...	87,5	0,1
Cd...	112,1	0,2	Mn..	55,0	0,1	Ta...	182,8	0,5
Ce...	141,5	1	Mo..	96,0	0,3	Te...	125	3
Cl...	35,456	0,005	Na...	23,05	0,005	Th...	233	1
Co...	58,8		Nb...	94	2	Ti...	48,1	0,1
ou	60,0	0,5	Ni...	58		Tl...	204,2	0,5
Cr...	52,3	0,3	ou	58,8	0,5	U....	240	1
Cs...	132,8	0,3	**O....**	**16**	**Base**	V....	51,3	0,1
Cu...	63,33	0,02	Os...	195	5	W...	184,0	0,2
Di...	145	3	P....	30,95	0,05	Y....	89,5	1
Er...	166	2	Pb...	206,91	0,05	Yb...	173	1
F....	19,0	0,1	Pd...	106,5	1	Zn...	65,3	0,1
Fe...	56,0	0,05	Pt...	194,9	0,2	Zr...	90,5	1

Comme il s'agit quelquefois de la détermination de la troisième décimale, j'ai calculé la quatrième. Toutefois, comme j'ai fait usage de logarithmes à sept décimales, le septième chiffre peut être fautif de 1 ou 2 unités tout au plus. Tous mes calculs ont été refaits et contrôlés : j'espère donc qu'ils sont à peu près exacts.

Des agents employés dans les expériences. — L'argent a été le pivot de toutes ces recherches. Aussi, jamais aucun corps n'a été obtenu dans un état aussi pur. L'argent distillé est regardé par M. Stas comme le plus pur possible, et a servi comme terme de comparaison pour l'argent des autres provenances. Cette comparaison se fit par la voie humide, en décuplant la quantité ordinaire. Les déterminations du titre du même argent s'accordent à $\frac{1}{100000}$ près [1]. Depuis la découverte de Dumas [2], que l'argent fondu avec du nitre peut retenir jusqu'à $\frac{25}{100000}$ de son poids d'oxygène, beaucoup de chimistes ont été induits à regarder l'argent de M. Stas comme contenant la même impureté. Je ne saurais partager ces doutes, tant qu'il n'est pas démontré que le titre de l'argent de M. Stas lui-même, ou de l'argent préparé *exactement* d'après ses indications, augmente par le chauffage à 600° dans le vide.

Les chlorures et les bromures de potassium et de sodium contenaient tous quelques cent-millièmes de silice, qui furent exactement dosés en sublimant ces sels dans un courant d'azote. J'ai admis que cet anhydride silicique était sim-

---

(1) On comprend difficilement comment cela a été possible avec une pipette dont le débit variait de $\frac{4}{100000}$. Je ne saurais dire pourquoi M. Stas a mesuré la liqueur saline, et ne l'a pas pesée, comme Gay-Lussac (*Instruction*, p. 11) l'avait conseillé pour les recherches d'une grande exactitude.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 1878, t. XIV, p. 294. M. de Marignac avait soupçonné cette cause d'erreur : *Archives des Sciences physiques et naturelles*, 1860, t. IX, p. 104. En tout cas, pour l'hypothèse de Prout, on n'y gagne rien, comme M. Stas l'a expliqué (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, 1880, t. L, p. 417).

plement mêlé aux chlorures. Il n'est pourtant point impossible que la silice existait, du moins en partie, à l'état de sel alcalin. Dans la dernière supposition, la correction deviendrait plus grande pour le rapport entre l'argent et les chlorures ou bromures, et plus petite pour celui entre les chlorures et les azotates.

Les calculs des rapports entre les corps simples ou composés, ainsi que celui des poids atomiques et moléculaires, sont toujours fondés sur les poids *vrais* des substances entrées en réaction. La réduction au vide est indispensable; mais, sauf quelques erreurs évidentes, j'ai partout accepté les nombres comme je les trouve dans les Mémoires, parce que M. Stas n'a que rarement indiqué le poids spécifique (¹) qu'il admet et le poids d'un litre d'air au moment de la pesée.

Dans les Tableaux suivants, j'ai marqué d'un *astérisque* les poids (toujours en grammes) les rapports et les poids atomiques, qui s'éloignent sensiblement de ceux qu'on trouve dans les Mémoires. Le maximum et le minimum d'un Tableau ont été indiqués par M et *m*. Les lettres α, β, γ, suivies d'un nombre, indiquent le Mémoire et la page.

(¹) Je ne me rappelle que les indications suivantes, qui concernent les poids spécifiques déterminés par M. Stas :

$$NaCl = 2,125 \text{ à } 2,150 (\alpha, 274), \qquad NaCl = 2,145 (\beta, 41),$$
$$AzH^4Br = 2,456 (\gamma, 45).$$

Puis, M. Stas a admis :

D'après M. de Marignac, $AgAzO^3$ fondu = 5,380.
» Pierre, Br = 3,187.
» Troost, $LiAzO^3$ = 2,442.
» Kremers, NaBr = 3,079.

En plusieurs lieux, par exemple (γ, 75), on trouve indiqué combien un corps, pesé dans l'air avec des poids en platine, perd par gramme de plus que ceux-ci. Mais, en refaisant ces calculs, j'ai observé, que M. Stas n'y a pas toujours admis la même densité de l'air.

α. *Bulletin de l'Académie de Belgique,* août 1860, t. X, p. 208-336, in-8°.

β. *Mémoires de l'Académie de Belgique,* 1865, t. XXXV, p. 1-311, in-4°.

γ. *Mémoires de l'Académie de Belgique,* 1882, t. XLIII, p. 1-103, in-4°.

J'ai regardé comme le rapport le plus vraisemblable la moyenne *arithmétique* entre *toutes* les déterminations d'une même nature, à moins que M. Stas lui-même n'ait donné des raisons pour en exclure quelques-unes.

I. — *Synthèses du sulfure d'argent : α,* 255.

Argent.	Sulfure d'argent.	$Ag^2 : Ag^2S = 100$.
gr 59,4225.........	gr 68,24823	114,8525*
104,139..........	119,6078	114,8540*
191,9094.........	220,4158	114,8541 M
150,000..........	172,2765	114,8510
249,076..........	286,061	114,8489 *m*
	Moyenne......	114,8521

log = 2,0601389.

II. — *Analyses du sulfate d'argent : α,* 327.

Sulfate d'argent.	Argent.	$Ag^2SO^4 : Ag^2 = 100$.
gr 72,137.........	gr 49,919	69,2003
60,251.........	41,692	69,1972 *m*
81,023.........	56,071	69,2038
83,115.........	57,523	69,2089 M
55,716.........	38,5595	69,2072
63,922.........	44,2355	69,2023
	Moyenne......	69,2033

log = 1,8401268.

III. — *Synthèses du chlorure d'argent : α, 247.*

Argent.	Chlorure d'argent.	Ag : AgCl = 100.
gr	gr	
91,462..........	121,4993	132,8413 *m*
69,86735........	92,8145	132,8438*
101,519..........	134,861	132,8431
108,549..........	144,207	132,8497* M
399,651..........	530,920	132,8459
99,9925.........	132,8382	132,8482
98,3140.........	130,602	132,8417
	Moyenne......	132,8448

log = 2,1233446.

Comme, dans la sixième détermination, une augmentation de poids était impossible, M. Stas considère comme plus exact le rapport

log = 2,1233616...... 132,850

IV. — *Analyses du chlorate d'argent : β, 209.*

Chlorate d'argent.	Chlorure d'argent.	$AgClO^3$: AgCl = 100.	Poids moléculaire du chlorure d'argent.
138gr,7890....	103gr,9795	74,9191 *m*	143,3808*
259gr,5287....	194gr,4435	74,9218 M	143,4011*
	Moyennes......	74,92045	143,39095*
		log = 1,8746003.	log = 2,1565218.

Si p grammes de chlorate d'argent ont fourni q grammes de chlorure d'argent, le poids moléculaire

$$AgCl = 48\,\frac{q}{p-q}.$$

La même remarque s'applique aux Tableaux VI, VIII et IX.

V. — *Synthèses du bromure d'argent :* β, 158,171.

Argent.	Bromure d'argent.	Ag : AgBr = 100.	
gr 53,1958.....	gr 92,6042	174,0817*	Synthèse par diff.
51,3436.....	89,3780	174,0782* *m*	Synthèses complètes.
55,0615.....	95,8505	174,0790*	
55,8040.....	97,1450	174,0825*	
48,3620.....	84,1904	174,0838* M	
	Moyenne....	174,0810	
		log = 2,2407515.	

Pour les quatre dernières expériences, M. Stas a aussi pesé le brome ; la somme des poids du brome et de l'argent employés était 1^{mg} à 10^{mg} plus élevé que le poids du bromure d'argent produit. Cela tient à la difficulté d'enlever au brome les dernières traces d'humidité. Ces synthèses par somme ont été un précieux moyen de contrôle, mais je ne les ai pas employées pour le calcul de la moyenne. M. Stas ne compare d'ailleurs que les résultats des synthèses complètes avec le rapport exigé par l'hypothèse de Prout.

Une sixième synthèse est liée à la détermination n° 9 du rapport entre l'argent et le bromure de potassium, Tableau XIII.

VI. — *Analyses du bromate d'argent :* β, 200.

Bromate d'argent.	Bromure d'argent.	AgBrO³ : AgBr = 100.	Poids moléculaire du bromure d'argent.
86gr,5457.....	68gr,9310	79,6469* *m*	187,8368
101gr,9875.....	81gr,2361	79,6530 M	187,9069*
	Moyennes.....	79,6500*	187,8718
		log = 1,9011856.	log = 2,2738617.

VII. — *Synthèses de l'iodure d'argent* : β, 135,152.

Argent.	Iodure d'argent.	Somme de l'iode et de l'argent employés	AgI : Ag = 100 d'après l'iodure d'argent recueilli.	d'après les poids d'iode et d'argent employés.
gr	gr	gr		
97,5915.....	212,2905	Synthèses	217,5297*	»
43,5281.....	94,6894*	par différence.	217,5362	»
27,6223.....	60,0860	60,0888	217,5271* *m*	217,5373*
39,8405.....	86,6653	86,6687	217,5306	217,5392*
24,4649.....	pas recueilli	53,2201	»	217,5366*
38,0795.....	82,8375	82,8394	217,5383	217,5433M
36,3547.....	296,6240	296,6299	217,5385	217,5429*
82,33735*...	179,1080*	179,10745*	217,5294	217,5287*
		Moyennes....	217,5328	217,5380
Moyenne générale des treize déterminations..			217,5352	

log = 2,3375295.

Pour la dernière expérience, les nombres du Tableau de M. Stas ne s'accordent pas avec les détails : β, 148-150. Le poids de l'argent que j'ai admis est le poids primitif $82^{gr},3231$ + celui employé pour la précipitation de l'iode dans le liquide ($1098^{cc},9$ ou $1104^{cc},9$) resté avec l'iodure d'argent = $0^{gr},0130$ + celui employé pour s'assurer de l'exactitude de l'essai = $0^{gr},00125$. Le poids de l'iode est le poids primitif $96^{gr},7964$ + celui employé pour s'assurer de l'exactitude de l'essai = $0^{gr},0013$, moins l'iode enlevé avec les $2019^{cc},7$ de liquide = $0^{gr},0276^{*}$.

VIII. — *Analyses de l'iodate d'argent :* β, 190, 194.

Iodate d'argent.	Iodure d'argent.	Oxygène.	$AgIO^3 : AgI = 100$. d'après le poids de l'iodure d'argent.	Poids moléculaire de l'iodure d'argent d'après le poids de l'iodure fourni.	Poids moléculaire de l'iodure d'argent d'après le poids de l'oxygène dégagé.
gr 98,2681..........	gr 81,5880	gr 16,6815*	83,0259*	234,7842*	234,7645
156,7859..........	130,1755	26,6084	83,0276 M	234,8114	234,8290
76,5561..........	63,5600	Synthèse par différ.	83,0241 *m*	234,7535*	
		Moyennes......	83,0259	234,7830	234,79675

log = 1,9192136.

Moyenne générale des cinq déterminations.............. 234,7885

log = 2,3706768.

IX. — *Analyses du chlorate de potassium :* α, 320, 321.

Dans la *première série*, le chlorate fut décomposé par la chaleur. Une petite partie se décompose suivant l'équation

$$2KClO^3 = K^2O + Cl^2 + 5O.$$

Au lieu d'un atome d'oxygène = 16, deux atomes de chlore = 70,912 sont alors mis en liberté. La perte en poids du chlorate est donc trop grande dans le rapport de 54,912 sur 70,912 de chlore dégagé. Ce chlore fut absorbé dans un tube contenant de l'argent divisé et chauffé près du rouge sombre ([1]).

Pour les cinq expériences, le poids de ce chlore s'élevait à

$7^{mg},5 \quad 11^{mg},0 \quad 2^{mg},5 \quad 8^{mg},5$ et $3^{mg},6$.

Il faut donc retrancher du poids apparent de l'oxygène

$5^{mg},81^* \quad 8^{mg},52 \quad 1^{mg},94^* \quad 6^{mg},58^*$ et $2^{mg},79$.

M. Stas croit que des traces de chlore ont encore été entraînées sans se fixer sur l'argent.

Le chlorate de potassium contenait au moins $\frac{5}{100000}$ de silice (α, 258, 309; β, 233), ce qui fait trouver trop grand le poids moléculaire du chlorure de potassium. En revanche, une très petite quantité d'eau fut accusée par les tubes à acide sulfurique (au maximum 4^{mg}). L'oxyde de potassium n'a pu retenir au maximum que 3^{mg} d'eau. L'eau entraînée diminue le poids moléculaire.

Dans la *seconde série*, le chlorate fut décomposé par l'acide chlorhydrique. Les deux méthodes donnent des erreurs en sens inverse. Je considère la moyenne de la seconde série comme le rapport le plus probable. Voyez γ, 59.

([1]) D'après M. Schützenberger, l'oxygène peut entraîner *à froid* le chlore dans un état mystérieux, qui ne précipite pas les sels d'argent (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1520; 1884).

Chlorate de potasse.	Oxygène.	$KClO^3 : 3O = 100$:	Poids moléculaire du chlorure de potassium.
gr 69,8730...	gr 27,3636	39,1619 M	74,5681 *m*
82,1260...	32,1612	39,1608*	74,5716
86,5010...	33,8706*	39,1563*	74,5856
132,9230...	52,0426*	39,1524*	74,5977
127,2125...	49,8102	39,1551	74,5893
59,727....	23,3830	39,1498	74,6060
95,7975...	37,5020	39,1472 *m*	74,6143 M
147,318....	57,6840	39,1561	74,5862
Moyennes générales des huit déterminations........		39,1549*	74,5898
		log = 1,5927861	log = 1,8726794.
Moyennes de la seconde série.		39,1510	74,6022
		log = 1,5927429	log = 1,8727517.

X. — *Rapport entre l'argent et le chlorure de potassium* : γ, 14, 26.

En 1860 (α,271,272), M. Stas avait déjà publié vingt-et-une déterminations de ce rapport dans lesquelles il mettait une confiance presque absolue (α, 256,332). Pourtant G.-J. Mulder ([1]) avait démontré, en 1857, que la solution d'azotate d'argent, additionnée d'un chlorure exactement jusqu'à cessation du trouble (*limite saline*), donne alors un précipité avec la liqueur décime d'azotate d'argent. En ajoutant avec précaution cette liqueur, on arrive à la *limite d'argent* où le liquide n'est plus troublé par l'azotate d'argent, mais bien par un chlorure. Pour passer d'une limite à l'autre, ce qui peut être répété indéfiniment, il faut des quantités d'argent et de chlorure exactement équivalentes. Mulder en conclut que le terme moyen

([1]) *De Essayeermethode van het Zilver*; Rotterdam, 1857.

entre ces limites représente le vrai rapport proportionnel. A cette moyenne, le liquide donne des opalescences d'intensité égale avec des volumes identiques de liqueurs décimes de sel et d'azotate d'argent. Les choses se passent de la même manière avec l'azotate d'argent et l'acide chlorhydrique. Lorsque M. Stas publia ses deux premiers Mémoires, il n'ignorait pas cette *précipitation réciproque*, qui, du reste, avait été observée avant Mulder par Gay-Lussac et les chimistes de l'Hôtel de la Monnaie à Utrecht. M. Stas (1) communiqua en 1872 et 1874 des recherches minutieuses sur ce sujet. Il reconnut que le chlorure d'argent *caséeux* ou *pulvérulent* est *soluble dans l'eau*, jusqu'à 13^{mg} par litre, et qu'il est éliminé intégralement de sa solution par l'addition d'une quantité de chlore ou d'argent *triple* de celle qui est dissoute à l'état de combinaison.

Toutes les déterminations entre l'argent, les chlorures et les bromures ont été exécutées d'après la méthode que Pelouze avait indiquée en 1842 à M. de Marignac. Le sel et l'argent sont pesés dans un rapport rapproché de la vérité, et leurs solutions ensuite mêlées. Puis on dose la petite quantité d'argent ou de l'halogène qui est restée non combinée.

Pour les déterminations publiées en 1860 et 1865, M. Stas avait toujours ajouté de la liqueur saline jusqu'à la cessation de tout précipité (α, 269; β, 47). C'est donc la limite saline qu'il déterminait. Après ses recherches sur la solubilité du chlorure d'argent, il a considéré comme un devoir rigoureux de soumettre ses travaux antérieurs à un nouveau contrôle, en déterminant (*première méthode*) les limites saline et d'argent, dont la moyenne arithmétique serait le vrai rapport, et (*seconde méthode*)

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 22, 1872; et 1874, t. III, p. 145 et 289.

le point où le liquide donne des opalescences d'intensité égale avec les deux liqueurs décimes ([1]).

Je ne conçois nullement pourquoi le rapport trouvé en 1860 ou 1865 a toujours été *inférieur* à celui de 1882, ni pourquoi la différence s'élève à $\frac{3}{10000}$ pour le chlorure de potassium et est presque nulle pour les chlorures de sodium et d'ammonium. Quoi qu'il en soit, les déterminations de 1882 sont les plus exactes et les seules que j'aie admises pour les calculs.

Pour le chlorure de lithium, il faut se contenter des expériences de 1865, parce que M. Stas ne les a pas renouvelées.

Le *bromure d'argent* est tout à fait insoluble à froid et ne montre pas les complications décrites, dans les déterminations de titre. C'est pourquoi M. Stas préfère le brome au chlore pour les essais d'argent.

Pour obtenir les poids équivalents de l'argent et des sels halogènes, *j'ai soustrait du poids de l'argent employé* celui du métal superflu, ou additionné le poids de l'argent qui manquait au liquide surnageant le chlorure ou le bromure d'argent formé d'abord.

Après ces explications nécessaires, il me reste à donner les Tableaux des expériences, en y ajoutant les provenances des sels halogènes et leur contenu en silice.

([1]) Mulder a découvert la première méthode, tandis que la seconde est pratiquée depuis 1839 dans la Monnaie d'Utrecht, où elle a été introduite par l'essayeur Van Setten. C'est encore Van Setten qui a découvert la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure : *Journal de la Société hollandaise de Pharmacie* (Tydschrift van Haaxman), 1858, p. 15.

X. — *Rapport entre l'argent et le chlorure de potassium* : γ, 14, 26.

Chlorure de potassium.	Équivalent en argent.		Ag : KCl = 100 :		
	Limite saline.	Limite d'argent.	Limite saline.	Limite d'argent.	Terme moyen.
7,08551	10,24160	10,2606	69,18362	69,05551	69,11956
7,07006	10,21920	10,23820	69,18408	69,05570	69,11989
8,14170	11,77880	Seconde			69,12165*
10,01188	14,48410	méthode			69,12324

Provenance des	Silice pour 100 000	Silice pour 69120	Rapport brut. (*voyez* ci-dessus).	Rapport corrigé. Ag : KCl = 100.
Chlorures de potassium :				
Chloroplatinate de potasse, 2e tiers;	2 à 2 ½	1,4 à 1,75	69,11956	69,11799 *m*
	2 à 2 ½	en moyenne	69,11989	69,11832
β, 237	2 à 2 ½	1,57	69,12165	69,12008 M
Chlorate de potassium; β, 233	5	3,5	69,12324	69,11974
			Moyenne	69,11903
				log = 1,8395976.

Les déterminations de 1860 donnaient, déduction faite de la silice : 69,100.

XI. — *Rapport entre l'argent et le chlorure de sodium* : γ, 19, 28.

Chlorure de sodium.	Équivalent en argent. Limite saline.	Limite d'argent.	Ag : Na Cl = 100. Limite saline.	Limite d'argent.	Terme moyen.
6,07976	11,20817	11,22367	54,2440	54,16909	54,20654
5,73147	10,56710	10,57960	54,23881	54,17474	54,20677
11,33407	20,90819	Seconde			54,20875
6,09238	11,23946	méthode			54,20527

Provenance des	Silice pour 100000.	Silice pour 54206.	Rapport brut.	Rapport corrigé. Ag : Na Cl = 100.
Chlorures de sodium :				
Chloroplatinate de sodium, 1er tiers;	3,5	1,90	54,20654	54,20464
β, 247	3,5	1,90	54,20677	54,20487
Carbonate; β, 244	5	2,71	54,20875	54,20604 M
Chloroplatinate, dernier tiers	4,5	2,44	54,20527	54,20283 *m*
Moyenne				54,20460
				log = 1,7340361

Les déterminations de 1860 et 1865 (α, 280; β, 286) donnaient, déduction faite de la silice : 54,204.

XII. — *Rapport entre l'argent et le chlorure d'ammonium* : γ, 20,30.

Chlorure d'ammonium.	Équivalent en argent.			Ag : Az H⁴Cl = 100.		
	Limite saline.	Limite d'argent.		Limite saline.	Limite d'argent.	Terme moyen.
5,56114	11,20298	11,22098		49,63983	49,56020	49,60001
5,57015	11,22115	11,23915		49,63974	49,56024	49,59999
5,42614	10,93999		....			49,59914
5,60658	11,30335 ou 11,30349		Seconde méthode........................			49,60106* M ou 49,60043
6,04850	12,19487		....			49,59872* *m*.
				Moyenne.............		49,59978 (66)
					log =	1,6954798 (87).

Le chlorure de la dernière détermination avait été préparé par Deville.

Les déterminations de 1860 (α, 289) avaient donné 49,5944 ; celles de 1865 (β, 57), 49,5968.

XIII. — *Rapport entre l'argent et le bromure de potassium : β, 303.*

Numéro de l'expérience.	Bromure de potassium.	Équivalent en argent.	Ag : KBr = 100.
4.........	10,3519	9,3816	110,3426
5.........	14,8803	13,4850 ?	110,3470* M
6.........	25,11427	22,7612*	110,3381
8.........	15,0454	13,6360	110,3359
9.........	21,6969	19,6629	110,3444
10.........	9,20526	8,34305	110,3345*
11.........	20,1233*	18,23665	110,3454*
13.........	11,0613	10,0253	110,3339 *m*
14.........	16,3032	14,77585	110,3368*
		Moyenne........	110,3398*

Le nombre total des expériences était quatorze; mais les nos 1, 2, 3, 7 et 12 peuvent être considérés comme étant affectés de causes d'erreur. Du reste, M. Stas se montre peu satisfait de cette série d'expériences. De tous les échantillons de bromure de potassium, celui du no 9 est le seul dont le contenu en silice ait été déterminé. En effet, ce bromure donna un chlorure avec $\frac{8,5}{100000}$ à $\frac{9}{100000}$ de silice; ce qui représente 5,7 à 6,2 pour 110 000 de bromure de potassium. Le rapport est donc ramené de 110,3444 à 110,3385, chiffre que j'ai adopté pour mes calculs. M. Stas a recueilli et pesé le bromure d'argent provenant de cette expérience no 9; voici le résultat : 21,7301 de bromure de potassium et 19,6929 d'argent ont fourni 34,2817 de bromure d'argent, d'où

$$Ag : AgBr = 100 : 174{,}0815,$$

identique à la moyenne du Tableau V, et

$$KBr : AgBr = 100 : 157{,}7614^*,$$

ce qui conduit, avec le rapport du Tableau V, à

$$Ag : KBr = 100 : 110{,}3445,$$

identique au chiffre indiqué plus haut.

En 1882 (γ, 37), M. Stas déclare qu'il n'a pas réussi à se procurer de l'hydrate ou du carbonate de potassium pur, et qu'il lui a donc été impossible de fixer ce rapport d'une manière définitive.

XIV. — *Rapport entre l'argent et le bromure de sodium : γ, 46.*

Bromure de sodium.	Equivalent en argent.	Ag : NaBr = 100.
10,77950...........	11,29428	95,44211
14,85167...........	15,56152	95,43843* *m*
13,97650...........	14,64387	95,44265 M
10,04296...........	10,52288	95,43927
	Moyenne.......	95,44062*

Le bromure employé a été obtenu en saturant le carbonate monosodique pur à l'aide de l'acide bromhydrique. Du chlorure de sodium obtenu avec le même carbonate a laissé, à la volatilisation, $\frac{5}{100000}$ de silice. En admettant que la teneur en silice soit proportionnelle au sodium contenu dans les deux composés, le bromure de sodium mis en expérience doit renfermer 2,85 de silice sur 100000, ou 2,72 sur 95441, ce qui ramène le rapport à

95,4379.

log = 1,9797208.

XV. — *Rapport entre l'argent et le bromure d'ammonium : γ, 51.*

Bromure d'ammonium.	Équivalent en argent.	Ag : AzH^4Br = 100.
10,77165...............	11,85891	90,83169*
10,31995...............	11,36168	90,83121
20,43458...............	22,49766	90,82981 *m*
11,27594...............	12,41414	90,83144*
13,40256...............	14,75537	90,83173 M
24,36270...............	26,82197	90,83113
8,93490...............	9,83692	90,83025
	Moyenne.........	90,83104*

log = 1,9582343.

Le bromure de la dernière détermination avait été préparé par Deville.

Tous les échantillons de chlorure et de bromure d'ammonium se sublimaient sans laisser la moindre trace de matière fixe.

XVI. — *Synthèses de l'azotate d'argent :* β, 281.

Deux séries de synthèses ont été effectuées. L'argent employé pour la première série contenait des traces de silice (α, 237, 251). J'ai donc calculé seulement les deux déterminations publiées en 1865, qui ont été exécutées avec un soin infini. M. Stas considère ces déterminations comme absolument inconciliables avec l'hypothèse de Prout, et il a émis le vœu qu'un chimiste dont l'autorité scientifique est suffisamment établie veuille répéter cette synthèse. Personne n'ayant répondu à son appel, il l'a renouvelé en 1882 (β, 305; γ, 65).

Les déterminations de 1860 et de 1865 sont assez concordantes; mais il reste pourtant une incertitude de $\frac{1}{10000}$ sur la véritable composition de l'azotate d'argent. En effet, l'azotate, séché à son point de fusion, cède en le fondant encore quelques traces d'une vapeur acide. Une fois fondu, il ne perd plus en poids, même en le maintenant liquide dans le vide durant quatorze heures (α, 249).

En 1860 et en 1865, M. Stas croyait plus rationnel de considérer comme combinaison normale l'azotate fondu α, 251 ; β, 286). Mais, en 1882, il semble porté à regarder l'azotate séché comme défini (γ, 62, 72, 73, 77). J'avoue mon incompétence à décider dans cette alternative, qui a une influence sensible sur le poids atomique de l'azote.

	Azotate d'argent		Ag : Ag Az O³ = 100.	
Argent.	séché à son point de fusion.	fondu.	séché.	fondu.
136,2952....	214,6600	214,6462?	157,4963 M	157,4862*
82,3231....	129,6555	129,6420	157,4959* *m*	157,4795
	Moyennes........		157,4961*	157,4828*
			Log = 2,1972699	2,1972333.

M. Stas a aussi déterminé le rapport entre l'azotate d'argent et les chlorures de potassium et d'ammonium (α, 293, 294). La propriété hygrométrique de l'azotate fondu a causé une incertitude de plus de 1^{mgr} sur un poids de 10^{gr} à 30^{gr}. De plus, la limite saline seule a été déterminée, et l'écart entre les résultats est beaucoup plus grand que pour les autres déterminations de M. Stas.

J'ai donc cru devoir éliminer ces deux séries d'expériences, qui ne sauraient influer sur les poids atomiques calculés d'après des rapports plus sûrement déterminés.

XVII. — *Rapport entre le chlorure et l'azotate de potassium.* β, 244.

Le poids dans l'air est le seul qui soit donné pour ces sels. M. Stas n'a appliqué la réduction au vide qu'à la moyenne. Cette correction est, d'après M. Stas, égale à — 0,0030. Pour retrouver ce chiffre, il faut admettre que le poids spécifique de l'azotate est 2,018, si celui du chlorure est 1,950. (Poids d'un litre d'air, 1^{gr}, 28.)

Tous les échantillons de chlorure de potassium contenaient de la silice, qui ne change pas de poids par l'action de l'acide nitrique. $\frac{1}{100000}$ de silice diminue donc le rapport de 0,000356.

Chlorure de potassium.	Azotate de potassium.	KCl : KAzO³ = 100. Rapport brut.	Provenance du chlorure.	Silice pour 100 000.	Correction pour la silice.	Rapport corrigé pour la silice et le vide.
50,7165...	68,7938	135,6438	Nitre.	5 à 6	0,0021	135,6429
80,2610...	108,8665	135,6406*	Chlorate de potasse.	5	0,0018	135,6394
72,1022...	97,8050*	135,6478		5	0,0018	135,6466
50,2175...	68,1200	135,6499	Chloro-platinate de potassium.	2 à 2,5	0,0009	135,6478 M.
48,9274...	66,3675*	135,6449		2 à 2,5	0,0009	135,6428
69,8836...	94,7900	135,6398		5	0,0018	135,6386 *m.*
14,2578...	19,3415	135,6556	Ancien.	?	?	
			Moyenne........			135,6430

log = 2,1323974.

La dernière expérience est exceptée pour le calcul de la moyenne.

XVIII. — *Rapport entre le chlorure et l'azotate de sodium : β, 248.*

La réduction au vide s'élève, d'après M. Stas, à — 0,0050. Comme le chlorure de sodium a un poids spécifique égal à 2,145, celui de l'azotate doit être 2,276. La cinquième expérience est éliminée, parce que la cornue de verre n'était pas inattaquable aux acides.

Chlorure de sodium.	Azotate de sodium.	NaCl : NaAzO³ = 100. Rapport brut.	Provenance du chlorure.	Silice sur 100000.	Correction pour la silice.	Rapport corrigé pour la silice et le vide.
120,0110..	174,5590	145,4525	Carbonate.	5	0,0023	145,4498 *m*
32,4837..	47,2550	145,4730*	Chloro-platinate de sodium.	3,5	0,0016	145,4696 M
68,1295..	99,1045	145,4649		4?	0,0018	145,4617
47,9226..	69,7075	145,4585		4,5	0,0020	145,4555
			Moyenne..........			145,4592

log = 2,1627412.

La deuxième détermination a été exécutée en collaboration avec M. Kekulé. En 1882, M. Stas préfère les trois dernières expériences (7, 63).

XIX. — *Rapport entre l'argent et le chlorure de lithium : β, 268.*

Les expériences sur le lithium sont peu nombreuses, et, malgré leur concordance, M. Stas hésite à prétendre que le poids atomique du lithium n'est pas 7,00. La limite saline a seule été déterminée.

Chlorure de lithium.	Équivalent en argent.	Ag : Li Cl = 100.
7,88452	20,0335	39,3567 *m.*
6,9210*	17,5843	39,3590*
10,96584	27,8597	39,3609 M.
	Moyenne	39,3589*
		log = 1,5950430.

Le chlorure de lithium a été pesé dans le vide, et ne contenait absolument pas de matières fixes.

XX. — *Rapport entre le chlorure et l'azotate de lithium : β, 274.*

Chlorure de lithium.	Azotate de lithium.	Li Cl : Li Az O^3 = 100.
23,0260	37,43756	162,5882 *m.*
30,8542	50,16835	162,5981*
34,1700	55,5605	162,6003* M.
	Moyenne	162,5955
		log = 2,2111085.

Les poids sont déjà réduits au vide.

XXI. — *Synthèses de l'azotate de plomb : α, 303.*

Le poids atomique du plomb avait été plusieurs fois l'objet des recherches de Berzélius. L'illustre savant, « dont

l'habileté analytique n'a jamais été surpassée, si tant est que jamais elle ait été égalée par qui que ce soit (Stas : α, 208) », trouvait, en réduisant l'oxyde de plomb par l'hydrogène, des valeurs variant entre 207,16 et 207,02, en moyenne 207,1. M. Stas a sacrifié un temps infini à préparer du plomb pur, et toutefois ce métal contenait encore $\frac{5}{1000000}$ de potassium et de sodium et des traces de cuivre et de fer. Ces impuretés, formant des azotates alcalins, augmentent le poids de l'azotate de plomb de 0^{gr},007 environ pour 100^{gr} de plomb. De plus, on peut avoir des doutes sur l'état de dessiccation de ce sel, qui se décompose à 195° et ne perd pas encore à 140° toute son humidité.

M. Stas a fait deux séries de synthèses : dans la première, l'azotate a été desséché dans un courant d'air; dans la seconde, la dessiccation s'opérait dans le vide. J'ai adopté le résultat de la dernière série.

Plomb.	Azotate de plomb.	Pb : $PbAz^2O^6$ = 100.
103,000...........	164,773	159,9738
140,6887..........	225,0674	159,9755
110,2672..........	176,408	159,9860* M
141,9927..........	227,1527	159,9749
148,616...........	237,702 (?)	159,9438* (?)
124,348...........	198,924	159,9736
	Moyenne de la première série....	159,9713*
100,000...........	159,970	159,970
200,000...........	319,928	159,964
250,000...........	399,8975	159,959 *m.*
250,000...........	399,914	159,9656
	Moyenne de la seconde série....	159,9646
	log = 2,2040239.	
	Moyenne générale des dix déterminations..................	159,9686

log = 2,2040347.

XXII. — *Synthèses du sulfate de plomb : α*, 308.

Les impuretés du plomb diminuent le rapport, tandis que l'air condensé sur le sulfate a pu l'augmenter. M. Stas déclare « qu'il n'en existe aucune détermination présentant autant de difficultés et autant d'incertitudes ».

Plomb.	Sulfate de plomb.	$Pb : PbSO^4 = 100$.
141,9925..........	207,9388	146,4435 M.
148,616*	217,6141	146,4270
100,000...........	146,419	146,419 *m*.
200,000...........	292,864	146,432
250,000...........	366,0525	146,421
250,000...........	366,0575	146,423
	Moyenne........	146,4276
		log = 2,1656230.

C'était l'azotate des expériences nos 4, 5, 7, 8, 9 et 10 qui a été transformé en sulfate.

Nous allons déduire de ces vingt-deux rapports proportionnels le poids atomique de dix corps simples.

Nous prenons pour base l'oxygène, $O = 16$.

A. — *Poids atomique de l'*ARGENT.

Écrivons les rapports I et II : $Ag^2 : Ag^2S = 1 : a$ et $Ag^2SO^4 : Ag^2 = 1 : b$; alors

$$Ag = \frac{32}{\frac{1}{b} - a} \quad \text{et} \quad S = \frac{a-1}{\frac{1}{b} - a} . 64.$$

Ces deux valeurs sont *indépendantes* de tout autre poids atomique.

Voyons encore les rapports III et IV : $Ag : AgCl = 1 : c$ et $AgClO^3 : AgCl = 1 : d$. Alors

$$Ag = \frac{d}{1-d} \cdot \frac{48}{c} \quad \text{et} \quad Cl = \frac{d}{1-d} \times \frac{c-1}{c} \cdot 48.$$

De la même manière, on calcule les rapports V et VI, VII et VIII.

Une cinquième valeur pour l'argent est déduite de IX et X.

Si $KClO^3 : KCl = 1 : e$ et $Ag : KCl = 1 : f$, on a

$$Ag = \frac{e}{1-e} \cdot \frac{48}{f}.$$

On obtient les plus petites valeurs pour le poids atomique de l'argent en combinant les minima des rapports *a* et *b*, le maximum de *c* et le minimum de *d*, etc. Les maxima de *a* et *b*, le minimum de *c* et le maximum de *d* donnent les valeurs les plus élevées. En combinant les rapports moyens, on déduit la valeur la plus probable.

Je donne toujours ci-dessous les valeurs extrêmes et la valeur moyenne. L'écart entre les extrêmes donne une idée plus nette de l'exactitude de la moyenne que le calcul des moindres carrés. Les nombres entre parenthèses ont été calculés avec la moyenne des rapports III, IX et XXI, qui est moins probable pour les raisons indiquées plus haut.

ARGENT.

Poids atomique d'après les rapports des Tableaux.	Poids atomique d'après les synthèses et analyses de	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
I, II........	Ag^2S et Ag^2SO^4.	107,9771	107,8690	107,9269*
III, IV......	$AgCl$ et $AgClO^3$.	107,9492	107,9271	107,9345* [107,9387]
V, VI.......	$AgBr$ et $AgBrO^3$.	107,9440	107,9002	107,9221
VII, VIII...	AgJ et $AgJO^3$.	107,9539	107,9112	107,9313*
IX, X.......	$KClO^3$ et $Ag:KCl$.	107,9520	107,8820	107,9330 [107,9150]
Moyenne des cinq valeurs indépendantes......				107,9296

Si l'on appelle *incertitude* la quantité dont la véritable valeur *pourrait* différer de celle qu'on accepte, tandis qu'une valeur plus éloignée doit être considérée comme très improbable, je crois pouvoir admettre :

	Incertitude.
Ag = 107,930.................	0,01

Ce qui signifie que, d'après l'état actuel de la Science, le poids atomique de l'argent ne saurait être plus haut que 107,94, ni plus bas que 107,92, et que 107,93 est la valeur la plus probable.

B. — *Poids atomiques du chlore, du brome, de l'iode et du soufre.*

Nous avons déjà indiqué la manière de calculer une valeur indépendante pour le poids atomique de chacun de ces corps simples. On obtient deux nouvelles valeurs en admettant Ag = 107,930.

CHLORE.

III, IV....	Valeur indépendante.	35,4537	35,4519	35,45645* [35,45225]
III......	AgCl.	35,4547	35,4456	35,4550 [35,4494]
IV.......	$AgClO^3$.	35,4711	35,4508	35,46095

BROME.

V, VI	Valeur indépendante.	79,9629	79,9366	79,9497*
V	AgBr	79,9586	79,9526	79,9556
VI	$AgBrO^3$	79,9769	79,9068	79,9418

IODE.

VII, VIII....	Valeur indépendante.	126,8759	126,8423	126,8572
VII	AgI	126,8645	126,8470	126,8557
VIII	$AgIO^3$	126,8990	126,8235	126,8585

SOUFRE.

I, II	....	Valeur indépendante.	32,0781	32,0347	32,058
I	....	Ag^2S	32,0641	32,0528	32,059
II	....	Ag^2SO^4	32,0891	32,0362	32,061

Ce qui me fait admettre :

		Incertitude.
Cl	35,456	0,005
Br	79,955	0,01
I...........	126,857	0,01
S	32,06	0,01

C. — *Poids moléculaires des chlorures et des bromures alcalins.*

J'ai calculé les poids moléculaires de ces sels d'après leur rapport à l'argent, en admettant encore Ag = 107,930 :

IX.	Valeur indépendante, déduite de $KClO^3$.	KCl	74,6143	74,5681	74,6022 [74,5898]
X.	»	KCl	74,6013	74,5991	74,6002
XI.	»	NaCl	58,5046	58,5011	58,5030
XII.	»	AzH^4Cl	53,5344 53,5338	53,5319	53,5331 53,5329
XIII.	»	KBr	119,0975	119,0833	119,0884 (1)
XIV.	»	NaBr	103,0083	103,0038	103,0061
XV.	»	AzH^4Br	98,0347	98,0326	98,0340
XIX.	»	LiCl	42,4823	42,4777	42,4801

Pour soumettre à un nouveau contrôle les résultats moyens, nous calculons :

KBr — KCl = 119,0884 — 74,6022 = 44,4862
NaBr — NaCl = 103,0061 — 58,5030 = 44,5031
AzH^4Br — AzH^4Cl = 98,0340 — 53,5330 = 44,5010

D'après les poids atomiques admis plus haut : Br — Cl = 44,499

(1) D'après l'expérience n° 9.

D. — *Poids atomiques des métaux alcalins.*

On calcule avec les résultats moyens (C), en admettant Cl = 35,456 et Br = 79,955 :

KCl — Cl............	{ 39,1442 / 39,1462
KBr — Br............	39,1334
NaCl — Cl............	23,0470
NaBr — Br	23,0511
AzH^4Cl — Cl.........	18,0770
AzH^4Br — Br	18,0790
LiCl — Cl............	7,0241

Le poids atomique du potassium, calculé du chlorure, est plus probable que celui déduit d'une seule détermination (n° 9) du bromure.

J'admets donc :

		Incertitude.
K...........	39,144	0,01
Na..........	23,049	0,005
AzH^4.......	18,078	0,005
Li...........	7,024	0,01

E. — *Poids moléculaires des azotates.*

Nous acceptons : KCl = 74,600; NaCl = 58,503 ; LiCl = 42,480; Ag = 107,930 :

XVII..	$KAzO^3$	101,1933	101,1864	101,1897
XVIII..	$NaAzO^3$	85,1041	85,0925	85,0980
XX..	$LiAzO^3$	69,0726	69,0675	69,0706
XVI..	$AgAzO^3$, séché	169,9858	169,9853	169,9856
XVI..	$AgAzO^3$, fondu	169,9749	169,9676	169,9713

Avec NaCl = 23,049 + 35,456 = 58,505, on obtient pour la valeur moyenne de $NaAzO^3$ = 85,1009.

F. — *Poids atomique de l'azote.*

En admettant K = 39,144; Na = 23,049; Li = 7,024; Ag = 107,930, on déduit des poids moléculaires des azotates :

				D'après le calc de M. Stas : β,28
$KAzO^3$..........	14,0493	14,0424	14,0457	14,043
$NaAzO^3$.........	14,0551	14,0435	{ 14,0490 / 14,0519 }	14,048
$LiAzO^3$.........	14,0486	14,0435	14,0466	14,046
$AgAzO^3$, séché ..	14,0558	14,0553	14,0556	{ 14,044 à 14,0
$AgAzO^3$, fondu..	14,0449	14,0376	14,0413	

On arrive aux mêmes valeurs en retranchant du poids moléculaire d'un azotate celui du chlorure correspondant. La différence représente $NO^3 - Cl$ et surpasse le poids atomique de l'azote de $48 - 35{,}456 = 12{,}544$.

M. Stas calcula, en 1865, en soumettant ses résultats au Calcul des probabilités : $Az = 14{,}044$, avec une erreur probable de 0,000718. La probabilité que la véritable valeur tombe à $Az = 14{,}050$ était donc 0,00004, et pour $Az = 14{,}055$ on a 0,0. . . 0 (vingt zéros) 2.

La dernière valeur semblait donc excessivement improbable. Mais, en 1882, M. Stas admet pourtant $Az = 14{,}0550$, d'après la synthèse de l'azotate d'argent séché à son point de fusion, le rapport des poids spécifiques des gaz azote et oxygène, et d'après les trois dernières transformations de chlorure de sodium en azotate.

Mais les poids spécifiques des gaz sont un moyen incertain pour calculer des poids atomiques exacts ; « le seul moyen d'arriver à la détermination d'un rapport, c'est de fonder cette donnée sur la *gravitation.* » M. Stas (¹) lui-même en est convaincu.

(¹) *La Science et l'Imagination* (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, 1880, t. L, p. 411). Du reste, Jolly (*Wiedemann's Annalen*, 1879, t. VI, p. 529) a fixé le rapport des poids spécifiques de l'oxygène et de l'azote à 0° et 720mm environ à :

Maximum..........	16 :	14,0826
Minimum..........	16 :	14,0782
Moyenne........	16 :	14,0802

Si la composition de l'azotate d'argent était définitivement fixée, on la préférerait à tout autre pour le calcul du poids atomique de l'azote. Il est probable que les transformations de chlorure qui ont donné le maximum d'azotate sont les plus proches de la vérité. Mais aussi longtemps que la question : quel azotate d'argent est le composé normal, n'est pas résolue, le poids atomique de l'azote reste incertain.

J'admets :

		Incertitude.
Az..............	14,05	0,01

Cette incertitude est d'autant plus fâcheuse, qu'elle nous prive d'un moyen de contrôle pour le rapport O : H. En effet, comme $AzH^4 = 18,078$ et $Az = 14,04$ à $14,06$, H^4 est égal à $4,038$ ou $4,018$ et le rapport $\frac{O}{H} = 15,85$ ou $15,93$.

Même en tenant très largement compte de l'incertitude qui règne encore sur les poids atomiques de l'argent, du chlore et du brome, il est impossible d'admettre que AzH^4 est moindre que $18,065$, et j'en conclus que $\frac{O}{H}$ est plus petit que 16,00 [1].

G. — *Poids atomique du plomb.*

En admettant $S = 32,06$ et $N = 14,05$, on déduit pour le plomb :

XXII.	$PbSO^4$	206,9411	206,8320	206,9014
XXI.	$PbAz^2O^6$	207,0272	206,8816	206,9550 [206,9417]

(1) Par la détermination de l'eau, qui est produite par l'oxydation d'un volume connu (15 litres) d'hydrogène, j'ai trouvé récemment pour ce rapport 15,94 à 15,96.

La dernière synthèse donne avec

Az = 14,044........	206,9355
Az = 14,055........	206,9721

Mais la synthèse de l'azotate laisse de graves incertitudes, et celle du sulfate dépassait toutes les autres en délicatesse. C'est donc avec hésitation que je propose :

		Incertitude.
Pb...........	206,91	0,05

Pour terminer, je résume les résultats de tous mes calculs :

Poids atomiques. $O = 16$.

D'après M. Stas.			D'après mon calcul et mon appréciation.			
1860. α,335.	1865. β,23.	1882. γ,64.	Symbole.	Poids atomique.	Incertitude.	Logarithme.
107,943......	107,930	107,9300	Ag.......	107,930	0,01	2,0331422
35,46	35,457	»	Cl	35,456	0,005	1,5496897
»	79,952	»	Br.......	79,955	0,01	1,9028456
»	126,850	»	J	126,857	0,01	2,1033144
32,0742 (1).	»	»	S	32,06	0,01	1,5059635
39,13	39,137	39,1425	K........	39,144	0,01	1,5926652
23,046 (2) ..	23,043	23,0455	Na.......	23,049	0,005	1,3626521
»	7,022	»	Li	7,024	0,01	0,8465845
14,041......	14,044	14,0550	Az.......	14,05	0,01	1,1476763
206,906 (sulfate).............................			Pb.......	206,91	0,05	2,3157815
206,920 (azotate).............................						

(1) Calculé d'après l'analyse du sulfate d'argent, en admettant $Ag = 107,943$.
(2) C'est par erreur que M. Stas a donné 23,05.β,290.

Poids moléculaires.

Tableaux.		D'après le calcul direct des expériences, Ag = 107,93.	Formules.	D'après la somme des poids atomiques admis (excepté pour l'ammonium).	Logarithmes.
D.		18,077 à 18,079	AzH^4	18,078	1,2571504
C.	X	74,6022 à 74,6002	KCl	74,600	1,8727388
C.	XI	58,5030	NaCl	58,505	1,7671930
C.	XIX	42,4801	LiCl	42,480	1,6281845
C.	XII	53,533	AzH^4Cl	53,534	1,7286297
	IV	143,39095	AgCl	143,386	2,1565068
C.	XIII	119,0884	KBr	119,099	2,0759081
C.	XIV	103,0061	NaBr	103,004	2,0128541
C.	XV	98,034	AzH^4Br	98,033	1,9913723
	VI	187,8718	AgBr	187,885	2,2738921
	VIII	234,7885	AgJ	234,787	2,3706740
E.	XVII	101,1897	$KAzO^3$	101,194	2,0051548
E.	XVIII	85,0980	$NaAzO^3$	85,099	1,9299245
E.	XX	69,0707	$LiAzO^3$	69,074	1,8393146
E.	XVI	169,9856 à 169,9713	$AgAzO^3$	169,980	2,2303978

Utrecht, octobre 1885.

SUR L'EMPLOI DES OXYDES MÉTALLIQUES POUR RECONNAITRE DANS LES VINS LES COLORANTS DÉRIVÉS DE LA HOUILLE;

PAR M. P. CAZENEUVE.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une méthode générale, sûre et très précise, pour caractériser dans les vins les matières colorantes, fuchsines, azoïques et autres, si employées aujourd'hui, dérivées plus ou moins immédiatement de la houille. Cette méthode repose sur l'emploi des oxydes métalliques proprement dits. Nous avons essayé en particulier l'oxyde jaune de mercure, l'hydrate d'oxyde de plomb humide et l'hydrate de peroxyde de fer gélatineux.

La matière colorante du vin, sorte de tannin, est un acide faible formant, on le sait, des laques insolubles avec un grand nombre de sels métalliques, sels de plomb, de mercure, de fer, etc. Toutefois, l'excès de ces sels soit redissout la laque métallique, soit agit sur les matières colorantes artificielles étrangères. J'ai pensé que l'intervention directe des oxydes de ces métaux, bases faibles et insolubles, fixerait la matière colorante normale du vin, sans exercer d'action destructive vis-à-vis de la plupart des colorants de la houille, et sans contracter de combinaisons avec eux.

L'expérience a confirmé ces vues. Voici les faits :

A. *Oxyde jaune de mercure.* — L'oxyde jaune de mercure retient à froid et à chaud la matière colorante normale du vin, et, de plus, la cochenille et les colorants végétaux utilisés pour les vins, et cela d'une façon complète. $0^{gr},20$ environ d'oxyde jaune suffisent pour décolorer 10^{cc} de vin.

Il laisse passer au contraire à la filtration, à froid comme à

chaud, le dérivé sulfoconjugué de la fuchsine même à l'état de traces; puis surtout à chaud les colorants suivants : rouge Bordeaux B, rouge soluble (sel sodique du dérivé sulfoconjugué de la roccelline), rouge pourpre, crocéine 3B, écarlate (rouge de Biébrich), ponceau R, ponceau B, orangé R, orangé RRR, orangé II, orangé RR, tropéoline M, tropéoline II, jaune I, jaune solide, jaune de binitronaphtol, jaune NS.

Ces colorants passent intégralement, même contenus en faible quantité.

L'oxyde jaune semble retenir une partie des colorants suivants : orangé I, safranine, chrysoïdine, chrysoïne, méthyléosine, jaune II, rouge NN, rouge I, ponceau RR. Il retient totalement l'érythrosine, l'éosine J, le bleu de méthylène, le bleu Coupier, le bleu de diphénylamine.

Tous ces essais, comme les suivants, ont été pratiqués avec de faibles quantités de matière colorante, représentant le quart et souvent moins de la coloration totale du vin. Ils ont été toujours pratiqués en présence du vin, les conditions du milieu changeant la réaction. Nous citerons l'érythrosine qui passe en solution aqueuse, mais qui est retenue en présence du vin. Comme chauffe, on s'est contenté d'amener à l'ébullition.

B. *Hydrate d'oxyde de plomb.* — Cet hydrate a été employé renfermant 50 pour 100 d'eau à la dose de 2^{gr} pour 10^{cc} de vin. A froid, il retient la matière colorante normale du vin en agitant une minute ou deux. A chaud, il suffit d'amener à l'ébullition. Tous les colorants végétaux et la cochenille sont aussi retenus.

Contrairement à l'oxyde de mercure, cet oxyde laisse très bien passer les fuchsines. Nous avons essayé les chlorhydrate, sulfate, acétate, oxalate, arséniate de rosaniline; on acidifie le liquide filtré pour régénérer complètement le sel de rosaniline. Il laisse passer l'orangé I (avec teinte rose), la safranine, l'orangé R, l'orangé RRR (avec teinte rose), la tropéoline M, la tropéoline II, la chrysoïdine, la chrysoïne, l'orangé II, la méthyléosine, le jaune solide, le jaune de binitronaphtol, le jaune NS, le jaune I, le ponceau B. Il retient partiellement l'éosine J, le jaune II, le rouge I, le ponceau RR.

Comme l'oxyde de mercure, il retient totalement le bleu de méthylène, le bleu Coupier, le bleu de diphénylamine, l'érythrosine; mais, à l'inverse de l'oxyde de mercure, et le fait est remarquable, il retient le dérivé sulfoconjugué de la fuchsine, le rouge de Bordeaux B, le rouge pourpre et le rouge soluble de roccelline.

Hydrate de peroxyde de fer gélatineux. — Cet oxyde a été employé retenant 90 pour 100 d'eau environ, à la dose de 10^{gr} pour 10^{cc} de vin. On mêle à froid, on amène à l'ébullition. Le vin pur est complètement décoloré. La cochenille et les colorants végétaux sont retenus.

Les colorants suivants passent : d'abord l'éyrthrosine, précisément retenue par l'oxyde de mercure et l'oxyde de plomb, puis le dérivé sulfoconjugué de la fuchsine, le rouge Bordeaux B, le pourpre, le rouge soluble, le jaune solide. Au contraire, toutes les fuchsines autres que le dérivé sulfoconjugué sont retenues. Les autres colorants moins importants n'ont pas encore été examinés.

Ajoutons que l'hydrate stanneux, l'hydrate de zinc ont donné des résultats encourageants. Certains colorants passent, d'autres sont fixés ou totalement, ou partiellement avec formation de laques colorées diversement et souvent d'une façon caractéristique.

On voit tout de suite une méthode générale possible, soit de distinction de ces colorants, soit de séparation. La comparaison avec une solution type, la teinture de la soie et de la laine, puis réaction de l'acide sulfurique concentré, l'action spectrale (Girard et Pabst), la solubilité dans l'alcool amylique permettront de préciser leur nature, etc., etc.

Nous dirons, à ce propos, que le traitement du vin par la magnésie et l'alcool amylique à chaud permet d'isoler et de distinguer un grand nombre de bleus artificiels retenus par les oxydes de plomb, de fer et de mercure.

Nous espérons même généraliser la méthode et distinguer entre eux les colorants naturels. Nous signalerons l'hydrate stanneux, qui retient facilement la matière

colorante du vin et laisse passer la cochenille et l'orseille.

Du vin, il n'y a qu'un pas pour retrouver les colorants artificiels dans les sirops, les liqueurs et autres produits alimentaires.

ANALYSE DES EAUX MINÉRALES DE SAINT-NECTAIRE (PUY-DE-DOME) ET TRAVAUX D'ANALYSE SPECTRALE;

Par M. J.-F. BOUTET.

Saint-Nectaire est une des stations thermales les plus importantes du département du Puy-de-Dôme. Ses eaux, dont les effets thérapeutiques attirent chaque année un grand nombre de baigneurs, ont été soumises à l'analyse par des chimistes de premier mérite. MM. Boulay et Henry en ont les premiers indiqué la composition. MM. Berthier, Lecoq et Nivet en ont plus tard répété l'analyse. Enfin, plus récemment, M. Jules Lefort, pharmacien à Paris, et M. Terreil, chimiste attaché au Muséum d'Histoire naturelle, ont refait sur ces eaux minérales des travaux importants, que l'on aurait assurément considérés comme définitifs, si les résultats auxquels ils sont arrivés n'étaient contradictoires.

Mettons effectivement en regard la composition trouvée par ces deux chimistes pour l'une quelconque des sources, pour celle du Mont-Cornador, par exemple :

	M. Lefort.	M. Terreil.
Acide carbonique libre..........	0,9464	0,0890
Oxygène et azote...............	Indéterm.	»
Chlorure de sodium.............	2,1464	2,0907
Iodure de sodium...............	Traces très sensibles.	»
Bicarbonate de soude...........	2,0001	2,4631
» de potasse.........	0,0646	0,2486
» de chaux..........	0,6480	0,0888
» de magnésie........	0,4384	0,6145
» de protoxyde de fer.	0,0122	»
Sulfate de soude................	0,1309	0,1415
» de strontiane............	0,0070	»
Arséniate de soude.............	Traces.	»
» de fer...............	»	Traces.
Phosphate de soude............	Traces très sensibles.	»
Alumine......................	0,0171	»
Alumine et oxyde de fer........	»	0,0399
Acide silicique................	0,1044	0,1612
Matière organique bitumineuse.	Traces très sensibles.	»
Matières organiques...........	»	Traces.
Eau..........................	993,4845	994,0627
	1000,0000	1000,0000
Substances tenues en dissolution............	6,5155	5,9373

Les éléments les plus abondants y sont dans des proportions vraiment trop différentes : M. Terreil trouve quatre fois plus de carbonate de potasse, huit fois moins de carbonate de chaux et douze fois moins d'acide carbonique libre que M. Lefort. Il ne trouve ni acide phosphorique, ni strontiane.

D'un autre côté, la composition des différentes sources est donnée par les deux chimistes comme à peu près identique. Or, ce serait là un fait en contradiction avec les nombreuses observations que M. Dumas-Aubergier, mé-

decin inspecteur de ces eaux, a eu l'occasion de faire. Les diverses sources ont des actions thérapeutiques trop sensiblement différentes pour qu'il n'y ait pas, même en tenant compte de la thermalité, quelque changement essentiel dans leur constitution chimique. Il y avait assurément erreur quelque part, ou dans les observations physiologiques, ou dans cette unité de composition. Alors, comment recommander aux médecins et aux malades des eaux dont les effets ne pouvaient être suffisamment prévus et discutés?

De nouvelles recherches étaient indispensables, d'autant plus que, depuis les travaux de MM. Lefort et Terreil, une méthode d'analyse, admirable de précision et de délicatesse, a été découverte par MM. Bunsen et Kirchoff. Grâce au génie inventif de ces deux savants, grâce au spectroscope, l'hydrologie arrivera à un degré de perfection où elle n'aurait jamais pu atteindre par les méthodes ordinaires, et bien des faits, dont on n'a pu jusqu'ici rendre compte, trouveront leur explication naturelle.

Je ne chercherai point à combattre l'opinion de ceux qui attachent peu d'importance à la constitution chimique des eaux minérales, sous le prétexte que différentes maladies sont guéries par des eaux où l'on découvre les mêmes éléments, que des maladies semblables disparaissent sous l'action d'eaux de composition diverse et que l'eau potable elle-même suffit dans nos établissements d'hydrothérapie pour la guérison de maladies fort graves.

Tout le monde sait qu'on trouve dans les stations balnéaires un remède composé dont l'action dépend, d'après un travail de M. le Dr Gustave Astrié, couronné par la Société de Médecine de Toulouse, et cité par M. Filhol dans ses magnifiques *Recherches sur les eaux des Pyrénées :*

1° De l'agrégat minéral;

2° De l'action de la thermalité;

3° De l'action du mode balnéaire;

4° De l'influence hygiénique des stations thermales.

Nier l'importance de la composition chimique, c'est nier l'action des composés de l'arsenic et du baryum sur l'économie animale, tandis que cette action, même à très petites doses, est extrêmement énergique.

La Chimie analytique a fait d'ailleurs de tels progrès qu'il n'y aura bientôt plus des eaux minérales de composition identique. Déjà M. Filhol, qui en a analysé un si grand nombre, n'en a pas trouvé; il ne s'est pourtant occupé que des eaux d'une même région, et il a opéré sans le spectroscope, cet instrument délicat qui n'est inventé que d'hier.

Quant à l'action salutaire de différentes eaux sur une même maladie, elle s'explique parfaitement. La thermalité, le mode balnéaire et l'influence hygiénique de la station sont des éléments dont un médecin intelligent pourra tirer des effets merveilleux; mais sa puissance ne sera-t-elle pas centuplée, s'il dispose, en outre, de l'élément principal de sa médication, la nature de son remède?

L'analyse d'une eau minérale est toujours une opération délicate.

« Qu'on ne s'y trompe pas, dit M. Filhol, dans ses *Recherches* citées plus haut, il faut souvent beaucoup de temps pour parvenir à distinguer les nuances légères qui caractérisent certaines sources; je dirai même qu'il faut beaucoup plus de temps qu'on n'en consacre habituellement à l'analyse des eaux. »

Pénétré de cette parole du maître et désireux de comparer entre elles, chemin faisant, différentes méthodes d'analyse, j'ai consacré à mes recherches sur les eaux de Saint-Nectaire un temps trop long peut-être, eu égard au petit nombre de résultats auxquels je suis parvenu.

Dans une année, je n'ai analysé que les eaux de deux sources, la source Rouge et celle du Mont-Cornador, et je

me suis d'abord occupé de la source Rouge, parce que son action thérapeutique avait été signalée par M. Dumas-Aubergier, dont le concours m'a été précieux, comme s'écartant davantage de celles des autres sources de la même station.

C'est bien peu quand on songe que, d'après la nomenclature faite par M. Nivet, il y a plus de quarante sources à Saint-Nectaire. Il est vrai que le plus grand nombre d'entre elles ne servent qu'à produire ces magnifiques incrustations qui forment pour l'Auvergne une industrie aussi lucrative que remarquable.

« C'est en 1827, selon ce que rapporte M. Lecoq dans les *Eaux minérales du massif central de la France,* que l'on a commencé la fabrication des camées et des médailles que l'on connaissait déjà en Toscane, à Saint-Philippe; mais le développement de cette industrie toute géologique, aux sources de Saint-Nectaire, a laissé bien loin la fabrication de ces objets par les fontaines de l'Allemagne et de l'Italie. »

On doit surtout à la persévérance de M. Serre les progrès immenses qu'a faits l'industrie des incrustations sous le rapport de la couleur et du fini des objets incrustés.

Il faudrait pourtant se garder de croire que la matière incrustante, c'est-à-dire le carbonate de chaux, soit en proportion bien considérable dans ces eaux. Selon M. Terreil, il n'y en aurait pas plus d'un décigramme par litre; mais, d'après les indications des différents chimistes que j'ai encore cités, il y en aurait de 6^{dgr} à 7^{dgr}. Ainsi qu'on le verra plus loin, je suis d'accord avec ces derniers. Un très habile observateur, M. Louis Grandeau, a d'ailleurs fait remarquer, dans son *Analyse de l'eau minérale de Pont-à-Mousson,* que l'eau n'est incrustante que lorsqu'elle renferme 250^{mgr} au moins de carbonate de chaux. Quoi qu'il en soit, la proportion de 7^{dgr} est encore faible relativement aux 6^{gr} à 7^{gr} de résidu salin laissés par 1^{lit}

de cette eau et au nombre considérable d'objets incrustés qui sont livrés annuellement au commerce.

Mais, si l'eau n'est pas riche en matière incrustante, les industriels sont riches en eau, ce qui finalement conduit au même résultat. M. Lecoq a évalué à 356^{lit} d'eau par minute le débit des neuf sources principales, et à 600^{lit} le débit approximatif de toutes les sources de Saint-Nectaire. Il en résulte un dépôt quotidien de matières salines de 5000^{kgr} environ. C'est là une donnée importante au point de vue géologique. Ajoutons enfin que la plupart de ces sources jaillissent du granit.

Jusqu'ici, on n'a guère employé que sept sources en boissons ou en bains; ce sont :

	°
1. Petite source Boëtte	40
2. Source du Mont-Cornador..........	39
3. Grande source Boëtte...............	38
4. Grande source Mandon jeune.......	37,2
5. Source Pauline.....................	34
6. Petite source Mandon jeune.........	26
7. Source Rouge	23

Je n'ai spécialement étudié que les n°s 2 et 7; M. Dumas en a, de son côté, examiné quelques autres, et j'ai toujours le projet d'étudier toutes celles qu'aucun chimiste n'a pu analyser encore.

La variété de composition que j'ai déjà obtenue pour les premières me fait penser qu'il y a probablement à Saint-Nectaire des ressources balnéaires bien plus grandes que celles qu'on utilise aujourd'hui dans l'intérêt des malades.

Mais, ainsi que je l'ai dit plus haut, mon *but final* n'a pas été seulement la connaissance exacte de la composition des eaux analysées; je me suis encore proposé *la comparaison, la discussion des méthodes et des procédés d'analyses dont j'avais à faire l'application.*

Une analyse qualitative par la méthode ordinaire et un examen des résidus au spectroscope ont été d'abord

exécutés avec soin; il en est résulté la découverte de cinq corps nouveaux dans les eaux étudiées, le lithium, le rubidium, le cœsium, le bore et le baryum; j'ai pu y constater encore *l'absence du strontium,* dont M. Lefort croyait avoir trouvé des traces, et à peu près *celle du potassium,* qui n'y existe qu'en très petite quantité. J'ai signalé ensuite l'utilité qu'il y aurait *à placer le magnifique spectre du bore à côté de ceux qu'on a spécialement décrits pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, et modifié le procédé décrit par M. Louis Grandeau pour faire apparaître les spectres du rubidium et du cœsium.* Après avoir indiqué la marche générale de mon analyse quantitative, décrit quelques-uns de mes dosages particuliers et donné la composition des deux sources étudiées, je me suis *spécialement occupé de la méthode d'analyse connue sous le nom de méthode indirecte.* Mais cette dernière partie de mon travail fera l'objet d'un Mémoire distinct.

Les observations générales ont été faites par M. Dumas sur les lieux mêmes où sourdent les eaux étudiées. Quant aux opérations analytiques, elles ont été exécutées au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, dont le doyen, M. Aubergier, avait bien voulu mettre toutes les ressources à ma disposition.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES DES DIFFÉRENTES SOURCES.

Au sortir du granit, ces eaux sont parfaitement limpides, mais elles perdent peu à peu cette transparence et deviennent légèrement opaques et d'une couleur faiblement jaunâtre.

La saveur, d'abord acidulée, est ensuite alcaline et légèrement ferrugineuse.

Odeur sensiblement sulfureuse, ou, selon M. Rotureau,

odeur bicarbonatée *sui generis* dont on ne peut avoir une idée exacte qu'en la percevant soi-même.

Onctueuses et douces au toucher.

Température variable entre 40° et 23°.

Poids spécifique 1,001.

Toutes laissent déposer de la matière incrustante.

Elles font effervescence par l'action des acides minéraux.

Le nitrate d'argent, le chlorure de baryum et l'ammoniaque y forment des précipités. Une dissolution de noix de galle indique la présence du fer, et, bouillies avec du chlorure d'or, elles deviennent sensiblement violettes, ce qui indique la présence de matières organiques.

SOURCE ROUGE (+ 23°).

ANALYSE QUALITATIVE PAR LA MÉTHODE ORDINAIRE.

Dans l'analyse d'une eau quelconque, je distingue quatre parties : les gaz tenus en dissolution, les sels solubles dans l'eau, les sels solubles seulement dans les acides, enfin ceux que les acides n'attaquent pas.

1° Gaz tenus en dissolution.

Ayant fait bouillir de l'eau dans un petit ballon muni d'un tube abducteur, j'ai recueilli sur le mercure une quantité considérable de gaz, qui a été presque entièrement absorbé par la potasse ; il est resté toutefois un faible mélange d'oxygène et d'azote.

2° Sels solubles dans l'eau.

Deux litres d'eau ont été réduits par l'évaporation au tiers de leur volume dans une capsule en porcelaine; après avoir laissé former le dépôt, j'ai filtré et examiné soigneusement la liqueur en la fractionnant.

Soude et acide carbonique. — Une portion de la liqueur a été traitée par l'acide chlorhydrique, qui y a pro-

duit une vive effervescence; j'y ai ensuite versé quelques gouttes d'une dissolution d'antimoniate de potasse, et il y a eu précipité.

Potasse, lithine et acide borique. — Le bichlorure de platine et l'acide picrique ont produit ici le dépôt caractéristique des sels de potasse et de lithine.

Ayant ensuite évaporé une nouvelle portion de la liqueur acidulée, j'ai traité le résidu par de l'alcool à 96° mélangé de un sixième d'éther, ou moitié alcool et moitié éther; après décantation, l'alcool éthérisé a brûlé avec une flamme d'abord verte, puis jaune rougeâtre.

La coloration verte indiquait, par son intensité et malgré sa faible durée, une forte proportion d'un composé du bore. Quant à la flamme rougeâtre, elle n'avait pas une analogie parfaite avec celles que produisent les dissolutions alcooliques des sels de lithine (rouge carmin). Mais n'y avait-il pas combinaison du vert et du rouge, ce qui donne de l'orangé ou du jaune pâle? Cela me paraissait probable.

J'ai trempé du papier de curcuma dans la liqueur acidulée, et le papier est devenu rougeâtre en se desséchant. J'ai fait alors évaporer la dissolution alcoolique d'acide borique; j'y ai ensuite ajouté de l'alcool et fait évaporer de nouveau, jusqu'à cinq ou six fois. Après chacune d'elles, je brûlais une partie de la dissolution, et la coloration verte devenait de moins en moins sensible, tandis que la flamme était ensuite d'un rouge plus vif. Il y avait donc de la lithine. Ce corps y était même très abondant, à en juger par le résidu laissé par l'évaporation de la liqueur alcoolique.

Mais, s'il y avait une forte proportion de lithine, il y avait peu ou point de potasse. La partie des sels alcalins non dissoute par l'alcool éthéré, ayant été dissoute dans une faible quantité d'eau et traitée par le bichlorure de platine, n'a, en effet, donné lieu à aucun précipité.

Les autres réactifs ne m'ont indiqué la présence d'aucune autre base.

Chlore et acide sulfurique. — L'azotate d'argent et l'azotate de baryte ont produit d'abondants précipités.

Silice. — L'action de la chaleur et de l'acide chlorhydrique ont produit un faible dépôt de silice gélatineuse; mais ce dépôt n'a été visible qu'au bout de quelques heures.

Acide phosphorique. — Pour déceler la présence de cet acide, j'ai employé le réactif de Svanberg et Struve, le molybdate d'ammoniaque. D'après les indications de M. Malaguti, j'ai mis une portion de la liqueur réduite dans un tube à analyse, j'y ai ajouté une dissolution de chlorure de calcium et de l'ammoniaque; il s'est formé un précipité. Après quelques moments de repos, j'en ai retiré la partie liquide avec une pipette, j'ai dissous le précipité dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans lesquelles j'avais mis un peu de molybdate. En chauffant légèrement, il s'est formé un précipité peu abondant d'une très belle couleur jaune. D'où la présence de l'acide phosphorique.

Iode et brome. — Selon les indications de M. Chancel, j'ai fait évaporer à siccité, en présence d'un peu de potasse très pure, cinq ou six litres de l'eau à analyser, et j'ai repris le résidu par de l'alcool pour dissoudre les bromures et les iodures. A l'aide de l'eau chlorée, je n'ai pu ensuite ni produire la coloration jaune rougeâtre caractéristique du brome, ni la couleur bleue qui indique la présence de l'iode. Il est cependant probable que j'ai opéré avec une trop grande quantité d'eau chlorée, ou une trop grande masse d'amidon, car l'opération suivante m'a donné des traces sensibles d'iode : ayant fait encore évaporer la même quantité d'eau minérale en présence de la potasse pure, j'ai de nouveau tâché de dissoudre les iodures dans de l'alcool. La liqueur, étendue d'eau, a été

alors introduite dans un ballon et soumise à l'action d'une douce chaleur. Pendant qu'à l'aide d'un tube à entonnoir j'introduisais dans le ballon quelques gouttes d'acide azotique très dilué, un tube abducteur conduisait les vapeurs dégagées dans une capsule contenant une très faible quantité d'amidon délayé et chauffé dans de l'eau jusqu'à consistance de l'empois. Le ballon ayant été maintenu à une température inférieure à celle de l'ébullition, la couleur bleue s'est manifestée sensiblement au bout d'une demi-heure.

Fluor. — Ainsi que M. Filhol dans son analyse des Eaux-Bonnes, j'ai pris de 30^{gr} à 40^{gr} de résidu ; je les ai acidulés par de l'acide chlorhydrique étendu, j'ai fait évaporer et sécher au delà de 100° pour rendre la silice insoluble et détruire la matière organique. J'ai ensuite repris par l'acide chlorhydrique, filtré la dissolution et saturé la liqueur par l'ammoniaque qui a produit un précipité abondant. Après l'avoir recueilli sur un filtre, et lavé avec soin, je l'ai introduit dans un creuset de platine où j'ai versé de *l'acide sulfurique pur*. Je l'ai aussitôt recouvert d'une lame de verre préalablement enduite d'un vernis qui avait été enlevé en quelques points. Quoique j'aie chauffé plus d'une heure, la lame n'a été nullement attaquée ; d'où, point de fluor.

Arsenic. — Pour la recherche de ce corps, je me suis servi de l'appareil de Marsh : 30^{gr} de résidu ont été traités par l'acide chlorhydrique étendu. J'ai filtré, et la liqueur a été saturée par l'ammoniaque, qui a précipité l'alumine, la chaux, la magnésie et l'arséniate ou le peroxyde de fer. Le dépôt a été recueilli sur un filtre, lavé avec un grand soin à l'eau bouillante, puis séché, détaché du filtre, pulvérisé et mis en digestion avec de l'acide sulfurique pur et très concentré. Cet acide a dû déplacer l'acide arsénique et former des sulfates qui n'ont pu se dissoudre qu'en très faible proportion.

Comme le sulfate de peroxyde de fer est blanc, le changement de couleur du peroxyde a indiqué la fin de la réaction, qui a été très longue, parce que j'ai opéré à la température ordinaire; en chauffant vers 70° ou 80°, il m'aurait suffi de deux ou trois heures.

L'appareil préparé à l'avance et ne donnant pas de taches, j'y ai introduit la substance analysée (1). Le dégagement étant réglé de manière à donner une flamme de $0^m,01$ de longueur, j'ai obtenu sur une capsule en porcelaine des taches noires miroitantes d'une grande intensité, qui ont disparu instantanément dans une dissolution d'hypochlorite de soude.

Il y a donc, en résumé, dans les sels solubles dans l'eau :

Bases.	Acides.
Soude.	Acide carbonique.
Lithine.	» borique.
Potasse.	Chlore.
	Acide sulfurique.
	» silicique.
	» phosphorique.
	Iode.
	Arsenic.

3° Sels insolubles dans l'eau et solubles dans les acides.

Acide carbonique. — Les sels insolubles dans l'eau ayant été traités par l'acide chlorhydrique, il y a eu une vive effervescence, ce qui a indiqué une forte proportion d'acide carbonique.

Je les ai ensuite calcinés pour rendre la silice insoluble et repris par l'acide chlorhydrique fort et l'eau distillée ; je les ai enfin passés au filtre.

La liqueur a été alors analysée selon la méthode décrite dans l'excellent *Précis d'analyse qualitative* de M. Chan-

(1) A cause de la quantité notable de peroxyde de fer contenu dans ces eaux, j'aurais peut-être dû, pour opérer avec certitude, faire encore chauffer la substance avec du sulfite d'ammoniaque.

cel. J'y a trouvé deux groupes de corps, ceux que précipitait le sulfhydrate d'ammoniaque et ceux dans lesquels les carbonates alcalins formaient un dépôt.

Fer, aluminium. Une portion des sulfures ou des oxydes précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque ayant été dissoute par l'*eau régale,* je l'ai évaporée à siccité, puis reprise par l'eau. La dissolution aqueuse a précipité alors en bleu foncé par le ferrocyanure de potassium.

Ayant dissous une autre portion du précipité dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique, je l'ai sursaturée par de la potasse caustique, fait bouillir et filtrée pour séparer du résidu la liqueur alcaline dans laquelle devait se trouver l'alumine. Après l'avoir de nouveau saturée par l'acide chlorhydrique, j'y ai versé un excès de carbonate d'ammoniaque. Un précipité blanc floconneux a indiqué la présence du corps cherché.

Les sulfures, essayés avec du carbonate de soude, à la flamme oxydante du chalumeau, n'ont indiqué aucune trace de manganèse.

Magnésie, baryte, strontiane et chaux. — Passant à l'analyse du deuxième groupe, j'ai ajouté un grand excès d'acide chlorhydrique à la liqueur provenant du traitement par le sulfhydrate d'ammoniaque; j'ai fait bouillir pour chasser toutes traces d'hydrogène sulfuré, et j'ai ensuite neutralisé par l'ammoniaque. Sous la double action d'une douce chaleur et du carbonate d'ammoniaque, j'ai précipité la baryte, la strontiane et la chaux à l'état de carbonates. J'ai filtré et versé dans la liqueur du phosphate de soude, qui y a produit par l'agitation un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les carbonates insolubles ayant été lavés avec soin, je les ai traités dans le filtre par de l'acide chlorhydrique très dilué, qui les a dissous avec effervescence.

Quelques gouttes d'une *solution de gypse* ont été versées dans une portion de la nouvelle liqueur et y ont produit in-

stantanément un grand trouble. Essayée par l'acide fluosilicique, une seconde portion de la liqueur a donné un précipité blanc. Il y avait donc de la baryte.

Ayant filtré la liqueur primitivement troublée par la solution de gypse, j'ai vu un nouveau trouble et un faible précipité s'y produire au bout d'une demi-heure, sans ajouter une nouvelle proportion de réactif. J'en ai déduit la présence de la strontiane.

Une autre partie de la dissolution des chlorures alcalino-terreux a été enfin traitée par du sulfate de potasse pour précipiter la baryte et la strontiane. J'ai filtré, rendu la liqueur alcaline par de l'ammoniaque, et j'y ai ajouté de l'acide oxalique. Il y a eu un abondant précipité blanc d'oxalate de chaux.

Les sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides, contiennent donc :

Bases.	Acides.
Fer.	Acide carbonique.
Aluminium.	
Baryte.	
Strontiane.	
Chaux.	
Magnésie.	

4° Corps insolubles dans les acides.

Je les ai recueillis sur le filtre après avoir traité les corps insolubles dans l'eau par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique.

Silice. — Ils sont en grande partie formés de silice, car, traités par l'acide fluorhydrique et la chaleur dans un creuset de platine, ils s'échappent presque entièrement en vapeurs.

Acide sulfurique, chaux, baryte et strontiane. — Il reste cependant un bien léger dépôt de sulfates alcalino-terreux, qui, désagrégé par un mélange de carbonates de

potasse et de soude dans la proportion de leurs équivalents, donne une dissolution où l'on trouve de l'acide sulfurique, et un précipité où, par la méthode indiquée plus haut, on croit reconnaître encore de la baryte, de la strontiane et de la chaux.

Dans la catégorie des corps insolubles dans les acides, il y a donc :

Bases.	Acides.
Baryte.	Acide silicique.
Chaux.	Acide sulfurique.
Strontiane.	

Remarque. — Si cette analyse n'avait dû être faite que par les méthodes ordinaires, j'aurais cherché pour la strontiane des caractères plus marqués.

Néanmoins il y a déjà une différence essentielle entre mes résultats et ceux qui ont été donnés par les précédents chimistes.

Comme M. Lefort, j'y trouve de l'iode, de l'arsenic et de la strontiane, mais la présence de la potasse m'y paraît fort douteuse, et j'y trouve des proportions notables de trois corps, la lithine, l'acide borique et la baryte, qui n'avaient nullement été signalés dans ces eaux.

Je vais maintenant exposer d'une manière succincte l'analyse que j'ai faite de la même eau à l'aide du spectroscope.

ANALYSE SPECTRALE.

Sels solubles dans l'eau.

Leur dissolution ayant été concentrée, j'y ai trempé un fil de platine, qui, plongé dans la flamme, m'a donné deux raies très intenses, celle de la soude, à la division 100 de l'échelle micrométrique, et la raie Liα, à la division 75.

J'ai ensuite transformé ces sels en chlorures, je les ai évaporés à sec et épuisés par l'alcool éthérisé. La portion restante n'a plus donné que la raie du sodium; toutefois, dissoute dans le moins d'eau possible et traitée par le bi-

chlorure de platine, elle a donné un précipité très peu abondant de chloroplatinate, qui, introduit dans la flamme, a donné les raies Li α et K α. Cette dernière était très faible.

Quant à la portion dissoute par l'alcool, retrouvée par évaporation, elle a donné, non seulement les raies de la lithine, mais encore, à droite de la division 100, quatre raies vertes d'une grande beauté, et qu'il était impossible de confondre avec celles du potassium et du baryum. Elles occupaient, dans mon spectroscope, les divisions 120, 135, 150 et 170, cette dernière étant plus faible que les autres.

Ces raies étaient évidemment celles de l'acide borique dont j'avais déjà démontré la présence. Ayant effectivement introduit dans la flamme un morceau de borax imbibé d'acide sulfurique, j'ai vu apparaître quatre raies identiques. Je me suis même assuré qu'elles ne deviennent très nettes que lorsque la proportion d'acide borique est notable.

Il résulte de ces recherches que le spectre du bore est tout aussi beau et tout aussi caractéristique que ceux des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux. Aussi me semble-t-il à désirer qu'on le fasse figurer à côté de ceux qui ont été si bien décrits par M. Louis Grandeau, dans son *Instruction sur l'analyse spectrale,* et par M. Chancel, dans son *Précis d'analyse qualitative.*

Pour rechercher le rubidium et le cœsium, j'ai ensuite pris les sels solubles provenant de 220^{lit} d'eau, je les ai transformés en chlorures, évaporés à sec et épuisés par un mélange d'alcool absolu et d'éther jusqu'à disparition complète de la raie Li α. Les dissolvant alors dans très peu d'eau, je les ai soumis à l'action de bichlorure de platine, et il s'est formé un précipité qui a redonné les raies de la lithine en même temps que celles du potassium. Les lavages à l'eau bouillante ont fait peu à peu disparaître les raies du potassium; mais, celles de la lithine restant intenses, il n'est apparu que des raies presque

insensibles aux points de l'échelle où devaient apparaître le rubidium et le cœsium. — Si je m'en étais tenu à cette épreuve, j'aurais dû conclure à l'absence des deux métaux récemment découverts. Mais, reprenant alors tous mes chloroplatinates précipités, je les ai évaporés à sec, puis décomposés dans un creuset de platine. Sans même séparer les chlorures du métal réduit, je les ai pulvérisés et traités par une quantité relativement faible d'alcool éthérisé. Cette opération a néanmoins suffi pour l'extraction de toute trace de lithine; aussi, dissolvant les chlorures restants dans très peu d'eau, pour les séparer du platine métallique, j'ai versé dans la liqueur quelques gouttes de bichlorure de platine, et il s'est aussitôt formé un précipité qui a donné, avec le spectre du potassium, les raies assez nettes du rubidium et du cœsium. En recommençant les lavages à l'eau bouillante, les raies du potassium ont peu à peu disparu, et celles des deux autres métaux sont devenues fort belles, quoique de courte durée. — J'ajoute même déjà que les lavages à l'eau bouillante ont laissé une si faible quantité de chloroplatinate dans le filtre que j'ai dû en déduire qu'il y a dans les eaux de la source Rouge une très petite quantité des métaux alcalins nouveaux.

Pour éviter les tâtonnements par lesquels j'étais passé, au lieu d'épuiser préalablement toute la masse des chlorures alcalins par de l'alcool éthérisé, j'ai, depuis lors, traité directement la dissolution concentrée de ces chlorures par le bichlorure de platine, puis décomposé par la chaleur les chloroplatinates recueillis, séparé enfin le chlorure de lithium par le mélange d'alcool et d'éther. — Par cette modification, j'ai abrégé assez considérablement la durée de mon analyse, car j'ai ainsi évité la dessiccation de la masse initiale de mes chlorures et son traitement par l'alcool éthérisé; j'ai épargné une grande quantité d'alcool et d'éther, car j'avais 1^{kg} environ de

chlorures à traiter ; enfin, je suis arrivé plus sûrement au but.

Sels solubles dans les acides seulement.

Les sels insolubles dans l'eau ont été traités par l'acide chlorhydrique étendu, qui a dissous les carbonates. J'ai filtré, évaporé la liqueur et porté les chlorures dans la flamme. Ils ont donné les raies

Li α.............................	Intense
Ca α, Ca β, Ca γ..................	Très vives
Ba α, Ba β, Ba γ, Ba δ, Ba η.......	Intenses

et pas de trace de strontiane.

Sels insolubles dans l'acide chlorhydrique. — Le dépôt laissé par l'acide chlorhydrique ayant été désagrégé par l'action des carbonates de soude et de potasse, traité par l'eau distillée bouillante, mis en repos et filtré, a laissé dans le filtre des carbonates, qui, transformés en chlorures, ont donné les raies

Ca α, Ca β, Ca γ..................	Intenses
Ba α, Ba β, Ba γ, Ba δ, Ba η.......	Très vives.

Quelque soin que j'aie apporté à l'analyse des eaux de la source Rouge par la méthode ordinaire, le spectroscope est venu corriger les résultats que j'avais obtenus. Ainsi, la potasse, qui ne m'avait pas donné de précipité par le bichlorure de platine, m'a donné les raies très nettes du potassium, et la strontiane, dont la présence m'avait paru presque certaine, n'existe nullement dans les eaux analysées. Mais, outre qu'elle m'a indiqué la présence du rubidium et du cœsium, l'analyse spectrale est venue confirmer la présence de quantités notables de lithine, d'acide borique et de baryte.

ANALYSE QUANTITATIVE.

Quantité de matières fixes contenues dans les eaux. — Faisant évaporer 1^{lit} d'eau dans une capsule tarée et à

une température très voisine de l'ébullition, j'ai entièrement desséché le résidu à 100° et 150°; j'ai pesé; j'ai chauffé jusqu'au rouge naissant et jusqu'à ce que le résidu ait été parfaitement blanc; j'y ai ajouté du carbonate d'ammoniaque et j'ai chauffé de nouveau vers 150° ou 200°, jusqu'à disparition complète de toute odeur ammoniacale. J'ai enfin pesé de nouveau, et la différence entre les deux dernières pesées m'a donné la quantité de matières organiques.

En retranchant de la dernière pesée la tare de la capsule, j'ai encore eu la proportion des sels minéraux contenus dans les eaux analysées.

J'ai ensuite repris le résidu par l'eau distillée, j'ai dissous à chaud tous les sels solubles, j'ai filtré, et j'ai eu, d'un côté, la dissolution A, et, de l'autre, la partie B des sels qui sont insolubles dans ce liquide.

Après avoir desséché et pesé la partie B, je l'ai attaquée par l'acide chlorhydrique faible dans une petite capsule en porcelaine, je l'ai desséchée de nouveau et calcinée, reprise par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et par l'eau distillée, je l'ai enfin filtrée. La dissolution C des chlorures a été mise à part pour le dosage des bases alcalino-terreuses; quant à la portion D qui n'a pas été attaquée par l'acide, elle a été, à son tour, desséchée et pesée.

DOSAGE DES PRINCIPES SOLUBLES DANS L'EAU.

Acide sulfurique, acide carbonique, chlore. — Prenant $\frac{2}{5}$ de la dissolution A, je les ai acidifiés par l'acide chlorhydrique, et j'y ai versé du chlorure de baryum, qui a précipité l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Divisant ensuite le reste de la dissolution A en deux parties égales, j'ai versé dans l'une du chlorure de baryum pour précipiter simultanément l'acide carbonique et l'acide sulfurique. Par différence, j'ai eu la quantité du premier acide.

Après avoir enfin acidifié la dernière partie par l'acide nitrique, j'y ai versé un excès d'azotate d'argent pour précipiter le chlore.

Soude, lithine, acide borique. — J'ai réduit par évaporation 1^{lit} d'eau à la moitié de son volume; j'en ai séparé les corps insolubles, j'ai continué d'évaporer la liqueur et j'ai pesé le résidu, après l'avoir chauffé jusqu'au rouge naissant pour détruire la matière organique.

Traité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur, le résidu a été ensuite épuisé par un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther, jusqu'à disparition complète des raies de la lithine et de l'acide borique dans le spectroscope.

Les sels de soude ont été desséchés et pesés, puis dissous dans de l'eau distillée et traités par du chlorure de baryum, qui a précipité une quantité de sulfate très sensiblement égale à celle que j'avais trouvée dans la dissolution A.

Le bichlorure de platine a enfin formé dans la dissolution alcoolique un précipité, d'où j'ai pu déduire la quantité de lithine. — Les eaux de lavage, traitées par le chlorure de baryum, n'ont donné qu'un précipité soluble dans un excès de réactif et évidemment formé de borate et non de sulfate de baryte.

De ces diverses opérations, il résulte que : 1° le poids du mélange de chlorure de sodium et du sulfate de soude étant connu, ainsi que celui de l'acide sulfurique, j'ai pu en déduire les poids du chlore et de la soude combinés; 2° ayant déterminé la quantité de lithine, j'ai eu le poids total des éléments électropositifs; or tous les éléments électronégatifs ont été pesés, excepté l'acide borique.

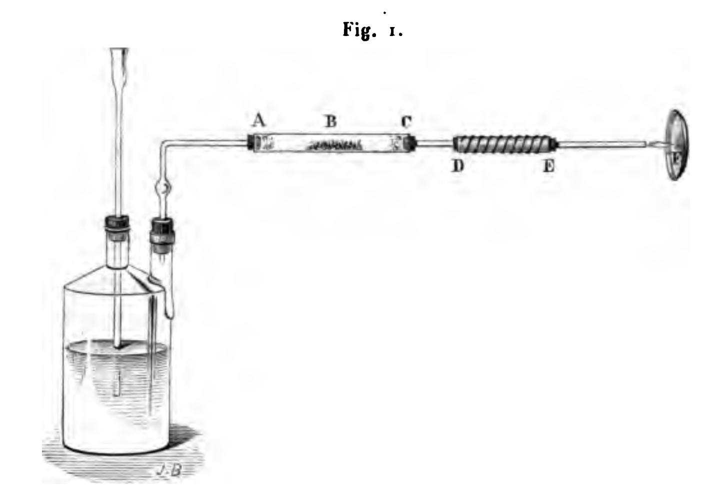
Acide silicique, acide phosphorique, iode, arsenic, potasse, oxyde de rubidium, oxyde de cœsium. — La présence de ces corps dans les sels solubles dans l'eau n'offre pas une cause sensible d'erreur, d'abord parce qu'il

n'y en a que des traces, ensuite parce que les uns sont acides et les autres basiques.

Dosage spécial de l'arsenic. — Ce corps paraît jouer un rôle si important dans l'action thérapeutique des eaux minérales que j'ai cherché à le doser avec les soins les plus minutieux.

Je me suis servi de l'appareil de Marsh, connu sous le nom d'*appareil de l'Académie,* et modifié de la manière suivante : à la suite du tube AC, d'une longueur de $0^m,15$, contenant de l'amiante aux deux extrémités A, C, et du

Fig. 1.



chlorure de calcium pur, fondu et bien exempt de poussière, dans son milieu B, j'ai placé un deuxième tube DE, d'un décimètre de longueur, sur lequel était enroulée une lame mince de clinquant, et contenant un fil de cuivre roulé en spirale.

Un fort bec de gaz a été placé sous le tube DE, qui a été ainsi chauffé au rouge pendant que les réactifs d'une pureté déjà éprouvée ont été introduits peu à peu dans le flacon. Il s'est produit pendant une demi-heure un courant d'hydrogène parfaitement sec et pur, qui a réduit le cuivre

toujours un peu oxydé à la surface. J'ai alors laissé refroidir le tube DE, j'en ai extrait le fil de cuivre, je l'ai pesé, je l'ai remis en place et j'ai chauffé de nouveau.

C'est alors que le résidu de 20^{lit} d'eau, préalablement traité comme je l'ai indiqué dans l'analyse qualitative, a été introduit dans le flacon.

Pour m'assurer qu'il n'y avait aucune perte d'arsenic, je n'ai pas cessé de présenter une capsule en porcelaine à la flamme F, dont la longueur a été maintenue constante et égale à $0^{m},01$.

Le fil de cuivre réduit ayant pesé $2^{gr},2562$, et, recouvert d'une couche verte parfaitement visible d'arséniure de cuivre, $2^{gr},2580$, il y a dans 20^{lit} d'eau $0^{gr},0018$ d'arsenic, ce qui correspond à $0^{gr},00009$ par litre.

DOSAGE DES CORPS SOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, MAIS NON SOLUBLES DANS L'EAU.

Cette portion des sels minéralisateurs de l'eau est formée de carbonates dont j'ai d'abord déterminé la quantité d'acide carbonique par le procédé décrit par M. Chancel dans son *Précis d'analyse quantitative*, p. 431, pour le dosage de ce corps combiné avec les bases, l'élimination du gaz ayant lieu par l'action de l'acide nitrique faible. J'ai opéré sur les sels précipités par l'évaporation du litre d'eau qui a servi au dosage de la soude, de la lithine et de l'acide borique.

Lithine, oxyde de fer, alumine, chaux, magnésie, baryte. — Après m'*être assuré,* à l'aide du spectroscope, que la dissolution concentrée des nitrates ne renfermait que *des traces de lithine,* je les ai traités par le procédé de M. Deville, décrit par M. Chancel (p. 330) et j'ai eu, d'une part, le fer et l'alumine, et, de l'autre, les sels terreux de chaux, de baryte et de magnésie.

Le mélange d'oxyde de fer et d'alumine a été ensuite calciné, réduit en poudre, et fondu avec de la potasse caustique dans un creuset d'argent. Après refroidissement, j'ai

fait bouillir la masse fondue avec de l'eau et j'ai filtré. Comme le résidu d'oxyde de fer, exempt d'alumine, a pu retenir de la potasse, il m'a fallu le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque. C'est encore le procédé de M. H. Rose, décrit dans l'ouvrage de M. Chancel (p. 278).

Du mélange de chaux, de baryte et de magnésie, j'ai précipité d'abord cette dernière base par le phosphate de soude. J'ai ensuite pesé la chaux et la baryte successivement à l'état de carbonate et de sulfate; mais, lorsque j'ai plus tard effectué mes calculs, j'ai eu pour résultat une quantité négative de baryte, ce qui est évidemment absurde. C'est en cherchant à me rendre compte de cette erreur que j'ai été conduit à faire, sur la méthode d'analyse connue sous le nom de *méthode indirecte,* une courte étude dont je ferai un Mémoire distinct.

DOSAGE DES CORPS INSOLUBLES DANS L'ACIDE NITRIQUE ET DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

J'ai suivi la même marche que dans l'analyse qualitative pour avoir la proportion d'acide silicique, ainsi que pour désagréger le mélange des sulfates de baryte et de chaux.

La baryte a été ici dosée à l'état de fluosilicate de baryte.

Dosage de l'acide carbonique libre. — J'ai enfin terminé cette analyse par le dosage de l'acide carbonique libre. Dans une première opération, un flacon bouché à l'émeri, contenant une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum et pesé à l'avance, a été rempli d'eau à la source même. Il a été *pesé ensuite* pour avoir la quantité de liquide introduit, puis abandonné à un repos de quelques jours. Le précipité, recueilli avec précaution sur un filtre, a été ensuite traité selon le procédé décrit par M. Chancel et que j'ai déjà cité.

Dans une seconde opération, l'eau minérale a été soumise dans un ballon à une ébullition prolongée avant d'être

mise en contact avec le chlorure de baryum ammoniacal. Il y a eu un précipité que j'ai traité comme précédemment.

La différence entre les deux résultats m'a donné la quantité d'acide carbonique libre.

SOURCE DU MONT-CORNADOR (39°).

Les eaux de cette source ont été examinées en suivant la même marche et en appliquant les mêmes méthodes que précédemment.

Je n'y ai trouvé ni iode, ni phosphore, ni strontium, ni baryum. Il y a encore des traces d'arsenic, un peu plus de lithine et un peu moins d'acide borique que dans la source Rouge. Le potassium, le rubidium et le cœsium y sont enfin en bien plus grande proportion.

Je ne donnerai, comme point caractéristique de mon analyse, que les recherches relatives à ces trois derniers métaux.

Potassium, rubidium et *cœsium*. — En traitant le résidu de 150^{lit} d'eau par le procédé que j'ai décrit précédemment, j'ai obtenu un abondant précipité de chloroplatinates, qui, essayé au spectroscope, m'a donné les raies très intenses du potassium, du rubidium et du cœsium.

Parfaitement desséché, ce précipité a pesé $1^{gr},330$; lavé à l'eau bouillante, jusqu'à disparition complète des raies du potassium, puis desséché, il a pesé $1^{gr},098 = A$. Différence : $0^{gr},232$ de chloroplatinate de potasse entraîné, ce qui correspond à $0^{gr},0707$ de chlorure de potassium.

Après réduction du chlorure de platine, les chlorures de rubidium et de cœsium ont été dissous dans de l'eau distillée et traités par l'azotate d'argent, qui a formé un précipité de chlorure d'argent dont j'ai déterminé le poids $B = 0^{gr},5052$.

En appelant x le poids du chloroplatinate de rubidium et y le poids du chloroplatinate de cœsium, j'ai eu les deux

équations

$$x + y = A,$$

$$\frac{Cl + Ag}{Pt + Rb + 3Cl} x + \frac{Cl + Ag}{Pt + Cs + 3Cl} y = B.$$

J'en ai déduit qu'il y avait dans 150^{lit} d'eau du Mont-Cornador $0^{gr}, 1566$ de chlorure de rubidium et $0^{gr}, 3040$ de chlorure de cœsium.

Mais l'exactitude de ces résultats est subordonnée à la valeur de la méthode d'analyse que j'ai employée, et qui n'est autre que celle que MM. Kirchhoff et Bunsen ont mise en usage dans leur analyse des eaux minérales de Dürkheim (1).

Résultat de l'analyse quantitative pour les deux sources étudiées.

En résumé, voici la composition, par litre d'eau, des deux sources analysées :

	Source Rouge.	Mont Cornador.
	gr	gr
Acide carbonique libre....	1,7042	1,0721
Oxygène et azote.........	indéterm.	indéterm.
Soude..................	2,4670	1,9840
Lithine..................	0,0667	0,1064
Potasse..................	traces	0,0003
Oxyde de rubidium.......	traces	0,0008
» cœsium.........	traces	0,0017
Chaux..................	0,2787	0,2930
Magnésie................	0,1390	0,0376
Sexquioxyde de fer........	0,0107	0,2568
Baryte................ .	traces	»
Alumine..................	0,0330	0,0239
Silice..................	0,0861	0,1030
Acide carbonique combiné.	non calculé	non calculé
Acide chlorhydrique......	1,4945	1,3359
» sulfurique..........	0,1061	0,0890
» borique............	0,0043	0,0027
» phosphorique.......	traces	»
Iode..................	traces	»
Arsenic..................	0,00009	traces tr. sens.
Substance organique......	0,0078	0,0062

(1) Voir les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV; mars 1862.

Remarque. — Je crois devoir noter ici que les deux sources Boëtte, examinées au spectroscope par M. le D[r] Dumas-Aubergier, ont donné très nettement, toutes les deux, les raies du strontium; mais, comme dans la source du Mont-Cornador, il n'y a eu nulle trace de baryte.

Et maintenant, si je combine ces différents corps d'après les principes de Berzélius, la composition probable des sels tenus en dissolution par l'eau des sources analysées serait la suivante :

	Source Rouge.	Mont Cornador.
	gr	gr
Acide carbonique libre.....	1,7042	1,0721
Oxygène et azote...........	indéterm.	indéterm.
Chlorure de sodium........	2,3954	2,1411
» potassium......	traces	0,00047
» rubidium......	traces	0,00104
» cœsium........	traces	0,00203
Bicarbonate de soude......	2,6915	1,8907
» lithine.....	0,2691	9,4294
» chaux......	0,7875	0,7550
» magnésie....	0,4390	0,1182
» fer.........	0,0194	0,3848
» baryte......	traces tr. sens.	»
Sulfate de soude...........	0,1864	0,1756
» chaux }	0,0029 }	0,0012
» baryte }		»
Borate de soude...........	0,0081	0,0073
Arséniate de soude.........	0,00017	traces tr. sens.
Iodures alcalins............	traces	»
Phosphates................	traces	»
Alumine...................	0,0330	0,0239
Silice.....................	0,0861	0,1030
Matières organiques........	0,0078	0,0062
	8,61057	7,11204

ANALYSE DES EAUX POTABLES DE ROYAT (PUY-DE-DOME);

Par M. J.-F. BOUTET.

I.

ANALYSE SOMMAIRE.

On reconnaît, dans un premier examen, que cette eau est très limpide, incolore et inodore ; qu'elle n'a point de saveur particulière et qu'elle ne présente rien de spécial au toucher.

Elle est neutre aux réactifs colorants, lorsqu'on la fait évaporer; on remarque cependant que, peu de temps avant la dessication complète, elle devient tout à coup alcaline.

Le chlorure de baryum n'y produit pas un trouble sensible et quelques gouttes d'une dissolution de savon blanc dans l'alcool n'y produisent point de grumeaux, donc peu ou point de sulfates. Une goutte de nitrate d'argent la rend légèrement laiteuse; par suite, faible quantité de chlorures.

Une goutte d'une teinture alcoolique de bois de campêche n'y produit point, par l'ébullition, de coloration violette, ce qui indique une bien faible proportion de bicarbonate de chaux.

Enfin le chlorure d'or, malgré une ébullition prolongée, n'y produit pas la coloration violette, indice des matières organiques.

Il résulte de ces recherches préliminaires que l'eau de Royat est très pure et qu'elle a tous les caractères d'une bonne eau potable. Elle sera donc excellente, à moins que le résidu de son évaporation ne soit trop faible ou seulement trop pauvre en sels calcaires.

II.

ANALYSE QUALITATIVE.

Dans l'analyse d'une eau, en général, les corps qui entrent dans sa composition nous ont paru former quatre groupes naturels :

1° Les gaz tenus en dissolution;

2° Les corps solubles dans une petite quantité d'eau ;

3° Ceux qui se dissolvent dans les acides.

4° Les substances que les acides n'attaquent pas.

Le troisième et le quatrième groupe constituent les dépôts que forment les eaux dans les chaudières.

C'est dans cet ordre que nous avons procédé pour l'analyse qualitative comme pour l'analyse quantitative.

1° Gaz.

Un examen spécial a fait constater l'absence de l'ammoniaque et la présence de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote.

2° Corps solubles dans une faible quantité d'eau.

Ayant réduit quatre litres d'eau au trentième, nous avons laissé déposer les substances tenues en suspension; puis nous avons filtré la liqueur encore chaude.

Cette liqueur a ramené au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

Le chlorure de platine et l'acide picrique y ont produit un précipité; d'où la présence de la potasse ou de la lithine, et peut-être aussi de ces deux bases. Nous n'opérions pas sur une quantité assez grande pour pousser plus loin nos recherches.

Le bimétantimoniate de potasse y ayant produit un précipité abondant, il y avait une forte proportion de soude.

Il y a eu effervescence par les acides, précipité blanc

cailleboté par le nitrate d'argent et précipité par le chlorure de baryum; d'où la présence de l'acide carbonique, du chlore et de l'acide sulfurique.

Une portion de la liqueur ayant été traitée par l'acide chlorhydrique et la chaleur, il y a eu, par le refroidissement, un précipité gélatineux de silice.

Le molybdate d'ammoniaque y a enfin indiqué des traces d'acide phosphorique.

Nous n'y avons trouvé ni arsenic, ni bore, ni iode, ni fluor.

En résumé, il y a dans ce deuxième groupe :

Bases.		Acides.
Soude.		Carbonique.
Potasse	l'une des deux	Chlorhydrique.
Lithine	au moins.	Sulfurique.
		Silicique.
		Phosphorique (traces).

3° Corps qui se dissolvent dans les acides.

Après avoir bien lavé le résidu de l'eau bouillante, nous l'avons traité par l'acide chlorhydrique bouillant; nous avons laissé déposer le résidu en suspension et nous avons encore filtré.

Divers réactifs ont successivement indiqué, dans la liqueur, la chaux, la magnésie et le fer. Après avoir précipité ces bases, le bimétantimoniate de potasse a encore indiqué la présence d'une forte proportion de sels de soude; mais il n'y a eu précipité ni par le bichlorure de platine, ni par l'acide picrique.

Le deuxième groupe renferme donc :

Chaux,
Magnésie,
Fer,
Soude,

4° Substances inattaquées par les acides.

Ces substances ont été pilées avec quatre fois leur poids de carbonates de potasse et de soude mélangés dans la proportion de leurs équivalents, puis chauffées dans un creuset de platine jusqu'à fusion complète. La masse ayant ensuite été dissoute et filtrée, nous avons, d'un côté, traité la liqueur par un acide et constaté la présence de l'acide silicique et des traces d'acide sulfurique; d'un autre côté, nous avons traité le résidu dans le filtre par l'acide chlorhydrique, puis essayé les chlorures ainsi obtenus. Nous y avons trouvé des traces de chaux, mais rien n'a pu nous indiquer la présence ou l'absence de la baryte et de la strontiane.

Il y a donc dans le quatrième groupe :

Bases.	Acides.
Chaux.	Silicique.
Baryte ?	Sulfurique.
Strontiane?	

Remarque. — L'eau analysée a été prise à la pyramide. Dans un semblable essai fait sur la même eau prise au laboratoire, nous avons trouvé du plomb dans ce quatrième groupe. Cela tient sans doute à ce que, l'écoulement de l'eau n'étant pas continu au laboratoire, elle séjourne assez de temps dans les tuyaux de conduite pour attaquer le métal qui les constitue.

III.

EMPLOI DU SPECTROSCOPE.

L'examen qualitatif que nous venons de faire par l'ancienne méthode analytique a plusieurs fois laissé des doutes dans notre esprit. Ainsi nous n'avons pu préciser s'il y

a de la lithine dans le groupe des corps solubles dans l'eau, et nos réactifs ordinaires en ont indiqué l'absence dans le troisième groupe, celui des corps attaqués par les acides. Nous n'avons pu savoir, en outre, s'il y avait de la baryte et de la strontiane dans le quatrième groupe.

L'emploi du spectroscope nous a fixés en quelques instants sur tout ce que nous désirions savoir. Ses indications sont mêmes allées au delà et nous leur devons assurément l'idée que nous pouvons maintenant nous faire de la constitution de l'eau analysée.

Ayant repris ce qui nous restait de sels solubles dans une faible quantité d'eau, nous l'avons traité par l'acide chlorhydrique et évaporé presque jusqu'à siccité. Nous y avons plongé le fil de platine et nous l'avons porté dans la flamme : la raie du sodium est devenue plus brillante, mais nous n'avons vu apparaître ni celle du potassium, ni celle du lithium.

Nous avons alors évaporé nos sels solubles jusqu'à siccité pour nous débarrasser de l'acide silicique; nous avons traité le mélange des chlorures par un mélange d'alcool et d'éther, et, après décantation, nous avons précipité le potassium par le bichlorure de platine et l'alcool; après avoir recueilli le chloroplatinate sur un filtre, nous avons recommencé l'analyse spectrale, qui nous a donné nettement la raie du potassium. Ayant aussi évaporé la dissolution alcoolique du chlorure de lithium, nous avons ramassé le résidu avec beaucoup de soin, et, malgré la faible quantité de matière employée, nous avons obtenu la raie Li α assez vive pour nous donner la certitude de la présence du lithium dans le groupe étudié.

Remarque. — Il nous a paru intéressant de savoir si l'emploi du spectroscope est indispensable pour reconnaître de faibles quantités de lithine : nous avons enflammé, dans ce but, la dissolution alcoolique précédem-

ment obtenue, et la flamme n'a pas eu la coloration propre aux sels de lithine. Le chlorure n'y était pas assez pur ou il était en trop faible quantité. Ayant même fait évaporer une autre quantité d'eau, nous avons séparé de nouveau le groupe des corps solubles, nous en avons précipité l'acide silicique et l'acide sulfurique, puis nous avons transformé les chlorures en azotates, et, comme dans le procédé de M. Deville pour le dosage de la magnésie, nous avons traité les azotates par l'acide oxalique. La chaleur a chassé l'acide azotique et transformé les azotates alcalins en carbonates. Nous avons ajouté de l'eau, et le carbonate de lithine, qui est peu soluble, a pu être recueilli sur un filtre et traité par l'acide chlorhydrique. Il s'est formé un chlorure qui a coloré la flamme de l'alcool en rouge intense.

Ce procédé a cet avantage qu'on peut l'appliquer aux corps solubles dans les acides et qu'il ne retarde en rien la marche de l'analyse, puisqu'il peut avoir lieu au moment du dosage de la magnésie. Dans ce dosage de la magnésie par le procédé, d'ailleurs excellent, de M. Deville, on s'exposerait à de graves erreurs si l'on ne s'assurait de l'absence du carbonate de lithine qui accompagne presque toujours celui de magnésie.

Passant au troisième groupe, nous avons évaporé les chlorures de calcium, de magnésium, etc., presque jusqu'à siccité; nous y avons plongé le fil de platine, et nous l'avons porté dans la flamme spectrale. Tout à coup ont apparu les magnifiques raies du potassium, du lithium et du calcium. La vivacité de Liα indiquait une forte proportion de lithine, beaucoup plus forte que dans le deuxième groupe. Les raies du calcium étaient aussi très belles et indiquaient la présence d'une grande quantité de ce métal. Celles du potassium étaient relativement faibles.

Ainsi l'analyse spectrale indiquait, dans le troisième

groupe, deux corps dont la présence n'avait pas été décelée par les réactifs ordinaires.

J'ajouterai enfin que, dans le quatrième groupe, le spectroscope a confirmé la présence du calcium et indiqué celle du baryum.

IV.

ANALYSE QUANTITATIVE.

Nous avons employé, pour cette partie de notre travail, des procédés généralement connus et que nous avons décrits en détail dans notre analyse des eaux minérales de Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme). Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus :

Gaz tenus en dissolution par 1^lit d'eau.

1° Prise au laboratoire de Chimie :

	cc	Pour 100.
Azote	17,246	65,9
Oxygène	5,136	19,6
Acide carbonique	3,804	14,5
	26,186	

2° Prise à la pyramide :

	cc	Pour 100.
Azote	15,647	63,6
Oxygène	5,612	22,8
Acide carbonique	3,330	13,6
	24,589	

3° Prise à Royat :

	cc	Pour 100.
Azote	15,544	54,4
Oxygène	7,313	25,6
Acide carbonique	5,714	20 »
	28,571	

On voit, à l'inspection de ce Tableau, que les proportions d'oxygène et d'azote de l'eau, prise à la source même, sont conformes à la loi de Dalton et Henry ; mais la quantité d'oxygène va en diminuant à mesure que l'eau vient vers la pyramide et le laboratoire. Cela peut s'expliquer par l'oxydation des conduits métalliques que l'eau doit suivre pour arriver à destination, et cette explication nous paraît d'autant plus satisfaisante que la proportion d'acide carbonique va aussi en diminuant. Il se formerait alors un carbonate de plomb ou de fer suivant la nature des tuyaux.

La proportion d'acide carbonique est cependant un peu plus forte au laboratoire qu'à la pyramide, ce qui tient problablement à ce que l'eau, restant quelque temps dans le bassin de la pyramide, avant de pénétrer de nouveau dans les tuyaux de conduite, redissout l'acide carbonique de l'air. Elle dissout bien aussi de l'oxygène dans ce bassin, mais, ce dernier gaz étant beaucoup moins soluble que l'acide carbonique, il faudrait un séjour plus prolongé, pour que, de ce côté, elle pût également réparer sa perte.

Dans son analyse des eaux de la Seine, M. Peligot a trouvé par litre :

	cc
Acide carbonique....	22,6
Azote..............	21,4
Oxygène...........	10,1
Total.....	54,1

Cela fait 42 pour 100 d'acide carbonique. En hiver, il en a trouvé quelquefois davantage; en été, presque toujours moins.

L'eau de mer contient, du reste, de 9^{cc} à 10^{cc} d'acide carbonique par litre.

Sous ce rapport, les eaux de Clermont sont très pauvres et se rapprochent de l'eau de pluie, qui, d'après la loi de Dalton et Henry, doit contenir, vers 0°, $2^{cc},94$ d'acide

carbonique. Elles s'en rapprochent encore beaucoup par le faible résidu laissé par ces eaux à l'évaporation : tandis que l'eau de mer donne 30^{gr} par litre, que l'eau de la Seine et de la plupart des rivières donnent de 150^{mg} à 600^{mg}, la nôtre ne donne qu'un résidu salin de 0^{gr},083. Un litre d'eau distillée ou d'eau de pluie ne donnerait rien.

La faible quantité d'acide carbonique que nous avons trouvée pouvait faire prévoir, d'ailleurs, qu'il y aurait peu de résidu, car l'acide carbonique est le dissolvant des sels de chaux et de magnésie qui forment en général la plus grande partie de sels dissous dans les eaux potables.

L'analyse quantitative que nous avons faite, d'après les méthodes décrites dans notre travail sur les eaux minérales de Saint-Nectaire, a donné le résultat suivant :

Bicarbonate de chaux..........	0,02230
Id. magnésie.......	0,00530
Sulfate de soude...............	0,00547
Chlorure de calcium............	0,00891
Id. magnésium.....	0,00051
Id. sodium.........	0,00371
Silicate de potasse et de soude...	0,04280
Total..........	0,08300

Ainsi, il y a très peu de sels de chaux et de magnésie dans les eaux de Clermont. Ce sont les silicates alcalins qui y dominent, et cela s'explique par la nature des terrains traversés par ces eaux : volcaniques ou primitifs, ils sont très riches en silicates.

CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DU SOUFRE ET DU MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Dans les étuves des poudreries, où l'on dessèche la poudre de guerre à une température soigneusement ménagée et qui ne doit pas dépasser 60° à 65°, la poudre échauffée offre une odeur spéciale, rappelant à quelques égards l'acide sulfureux. Je me suis demandé si cette odeur était due à un commencement d'oxydation du soufre, peut-être même à la formation d'un oxyde inférieur de soufre, circonstance qui ne serait pas sans gravité au point de vue de la sécurité des étuves. Cette odeur est accompagnée d'ailleurs par la formation d'un sublimé spécial, que l'on peut récolter en plaçant des lames de verre à quelque distance de la masse de poudre. Grâce à la complaisance de M. Lambert, directeur de la poudrerie de Sevran, j'en ai ainsi obtenu quelques grammes que j'ai soumis à l'analyse, en transformant le soufre en sulfate de baryte. L'analyse a donné, pour 100 parties :

Soufre	97,84
Azotate de potasse	0,90
Traces de charbon et matières indéterminées.	1,26

Ce n'est donc pas là un oxyde, mais du soufre pur, qui se sublime dès 60°, mêlé avec une petite quantité des matériaux fixes de la poudre, entraînés mécaniquement. L'odeur observée est l'odeur même du soufre. C'est la même que celle des bâtons de soufre, échauffés par une légère friction. Le soufre ainsi sublimé est entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

Cette sublimation du soufre à basse température explique une observation qui m'est communiquée par M. Mermet,

et d'après laquelle on préserverait la vigne contre l'oïdium dans certaines serres, en Angleterre, en projetant de la fleur de soufre sur les tuyaux des calorifères. Mais la composition des vapeurs émises à la surface de ces tuyaux, soufre ou acide sulfureux, n'a jamais été déterminée. Si la température ne dépasse pas 60° à 80°, il est probable qu'il s'agit, comme dans les étuves à poudre, de la vapeur même du soufre et non des produits de son oxydation.

Cette sublimation lente s'opère 380° au-dessous du point d'ébullition du soufre sous la pression normale (443°). La tension de vapeur qui lui répond n'est pas appréciable aux mesures manométriques. Elle doit être nulle ou sensiblement à la température ordinaire, vers 15°; car je ne crois pas qu'aucun transport de soufre sublimé ait été observé dans les vitrines et tubes de verre où l'on conserve, depuis un grand nombre d'années, des échantillons de soufre cristallisé pour les collections de minéralogie; sauf, peut-être, en des points susceptibles d'être frappés et échauffés par les rayons du soleil. La netteté permanente des angles des cristaux des collections écarterait également l'idée d'une sublimation lente.

2. Voici une observation analogue, relative à la vaporisation du mercure à la température ordinaire. Cette vaporisation est bien connue, et la tension même de la vapeur de mercure, calculée d'après les formules de Regnault, serait de $0^{mm},0268$ à 20°. Or beaucoup de physiciens admettent que les vapeurs des corps, réduites à une si faible tension, ne possèdent plus la même faculté de diffusion indéfinie que les vapeurs à tension notable : leur atmosphère serait limitée. Cependant l'observation suivante semble indiquer que la vapeur de mercure conserve cette faculté à la température ordinaire. Dans un laboratoire où se trouve une grande cuve à mercure, il existait sur les planchettes d'une armoire vitrée, à 2^{m} du sol et à $2^{m},5$ de distance de la cuve, un flacon d'iode bouché à

l'émeri. Il n'y avait pas de mercure, ni d'ammoniaque, ou d'acides volatils dans l'armoire ; mais on l'ouvrait de temps à autre.

Au bout de quelques années, j'ai observé que la partie externe du col, auprès de sa jonction avec le bouchon, s'était recouverte d'une couronne d'iodure rouge de mercure. La même observation a été faite dans deux salles différentes du Laboratoire.

Il en résulte que la vapeur du mercure de la cuve s'était répandue peu à peu dans toute l'étendue de la pièce, jusqu'à ce qu'elle eût atteint le flacon d'iode, où il s'était formé de l'iodure, devenu visible après qu'il se fut graduellement accumulé pendant un long espace de temps. Il en résulte encore que les chimistes qui travaillent dans une pièce où se trouve une cuve à mercure, au Collège de France par exemple, en respirent sans cesse la vapeur, à dose bien faible sans doute, et telle qu'aucun des effets nuisibles de cette vapeur ne s'est jamais manifesté sur leur économie.

1886

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VII (6e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I. — Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire.

Pl. II. — Recherches expérimentales sur la limite de la vitesse que prend un gaz quand il passe d'une pression à une autre plus faible.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VII (6e SÉRIE).

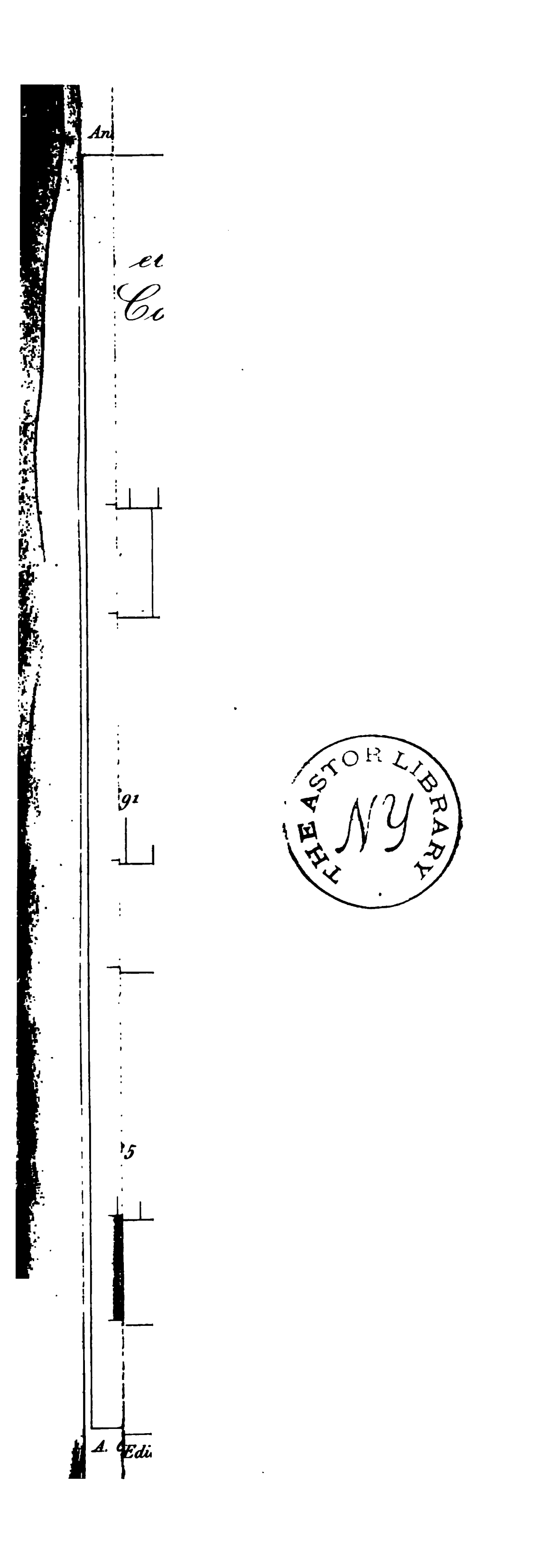
ERRATA.

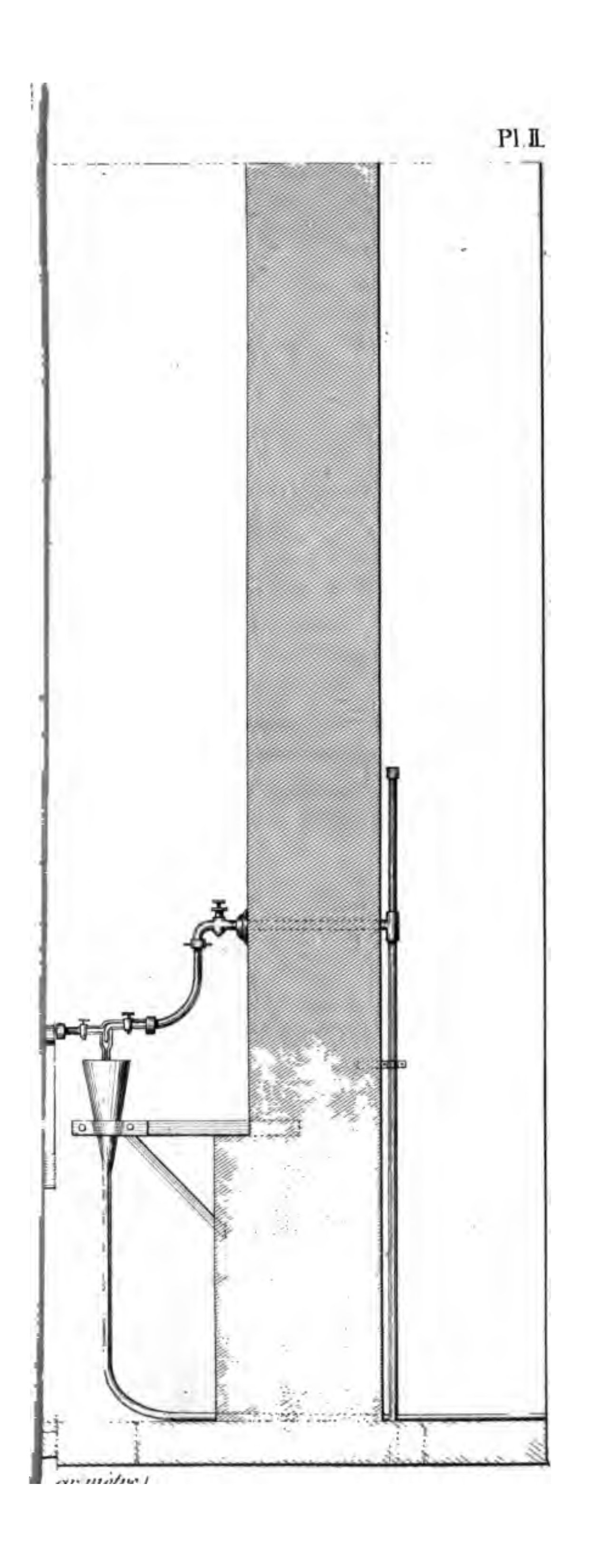
Page 299, ligne 14, *au lieu de* T_1, *lisez* T_x.

Page 299, ligne 15, *au lieu de* $272°,85 + t_1$, *lisez* $272°,85 + t_x$.

Page 301, ligne 8, *au lieu de* $\frac{c_v}{(c_p - c_v)}$, *lisez* $\frac{c_p}{(c_p - c_v)}$.

11426 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.





Pl. II



